

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



**IX ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ  
С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ  
«СПЕКТРОСКОПИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ»**

**СБОРНИК ТЕЗИСОВ**

**13-19 сентября 2012 г.**

**г. Туапсе**

**ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ  
IX ВСЕРОССИЙСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ  
С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ  
«СПЕКТРОСКОПИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ»**

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

**ЛОКАЛЬНЫЙ ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ**

Соколов М.Е.	<i>председатель</i> , доцент, КубГУ (Краснодар)
Войцеховская С.А.	<i>ученый секретарь</i> , аспирант, КубГУ (Краснодар)
Назаренко М.А.	аспирант, КубГУ (Краснодар)
Пикула А.А.	аспирант, КубГУ (Краснодар)
Репина И.Н.	инженер, КубГУ (Краснодар)

# СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Панюшкин В.Т.

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар*

*panyushkin@chem.kubsu.ru*

В докладе рассматриваются наиболее интересные результаты изучения координационных соединений (КС) и материалов на их основе.

*ЯМР спектроскопия:*

1. Обнаружено, что в отличие от обычно наблюдаемых в процессе комплексообразования положения и ширины линий в спектре  $\text{Pr}^{3+}$ -серин происходит изменения типа спиновой системы. При рН 6,0 спектр ЯМР  $^1\text{H}$  лиганда представляет собой спиновую систему  $A_2B$ , где  $B$  – протон  $\alpha$ -группы, а  $A$  – протоны  $\beta$ -группы молекулы серина. Вхождение иона  $\text{Pr}^{3+}$  в молекулу лиганда приводит к магнитной неэквивалентности  $\beta$ -протонов, что изменяет спиновую систему на  $ABX$  ( $A$  и  $B$  – протоны  $\beta$ -группы  $\text{CH}_2$ ). Расчет формы линии спектра с использованием метода спиновой матрицы плотности (МСП) подтверждает обнаруженное явление.

2. Применение мультаядерного ЯМР впервые показало, что при переходе из твердого состояния в раствор геометрия структуры коеновой кислоты (КК) не меняется. Структура дизамещенных солей натрия и калия в твердом состоянии различна.

*Моделирование спектров ЭПР методом МСП* позволяет рассчитывать структуры КС d-элементов с различными формами лигандов. Преимуществом МСП является возможность ее применения при любых скоростях обмена, что позволяет обрабатывать спектры, снятые при разных температурах и находить термодинамические ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ) и кинетические ( $\Delta H^*$ ,  $\Delta S^*$ ) параметры процесса комплексообразования.

*Электронная спектроскопия:* изучение d-d – переходов ионов меди (II) с бензоксазинами и расчет параметров спектров по методу углового перекрытия (МУП) позволили доказать,

что биядерные КС формируются уже в растворе, а при растворении твердых КС не происходит разрушения биядерной структуры даже при значительном разведении.

*Люминесцентная спектроскопия:* установлены закономерности между интенсивностью люминесценции комплексных соединений лантаноидов от их состава и строения, а также природы лиганда.

*ИК спектроскопия:* исследование осуществляется совместным рассмотрением реальных и модельных систем, что позволяет создать новые модели, обеспечивающие анализ химических структур на основе потоков информации. Виртуальная модель исследуемой структуры обладает рядом свойств, не характерных для реальных систем. Именно благодаря этим особенностям становится возможным изучение областей экспериментальных данных не дающих корректных результатов без четкого теоретического отнесения. Предложенная идеология продемонстрирована на примере расчетов частот и форм многоатомных молекул.

*Изучение комплексообразования d-элементов в монослоях Ленгмюра:* методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) определена структура ПЛБ бифильных  $\beta$ -дикетонатов, а также их КС с  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ . Показано, что комплексообразование в пленках Ленгмюра приводит к образованию кристаллов КС размером 10-20 нм, равномерно распределенных на площади подложки.

*КС как путь к образованию нанокomпозитных материалов:* исследован синтез кобальтсодержащих нанокomпозитных материалов (размер наночастиц кобальта в полимерной матрице – 5-9 нм). Изучена локальная атомная структура наночастиц кобальта методом рентгеновской спектроскопии поглощения. Установлено, что наночастицы имеют структуру «металлическое ядро – оксидная оболочка», а вариации оксидной и металлической составляющей определяется различным распределением по размерам наночастиц и резистивными характеристиками полимерной матрицы. Методом спектроскопии ферромагнитного резонанса изучено влияние концентрации наночастиц кобальта на эффективную намагниченность тонкопленочных образцов нанокomпозитных материалов.

## FUNCTIONALIZATION OF CARBON NANOTUBES WITH ARENE DYAZONIUM SALTS IN MOLTEN UREA

Oxana V. Kharissova, H. Leija, E.G. de Casas-Ortiz, Boris I. Kharisov  
*Universidad Autónoma de Nuevo León, Ciudad Universitaria s/n, San Nicolás de los Garza, N.L., Mexico, C.P. 66455.*

*bkhariss@mail.ru*

The functionalization of single wall carbon nanotubes (SWCNT) with arenediazonium salts, formed in situ from anilines as p-anisidine, p-aminobenzenesulfonamide and 4-aminopyridine, using the environmentally benign solvent, urea. According to enhance solubility in solvents after that introduce them into the industrial processes, the nanotubes obtained were characterized with RAMAN, TEM and SEM techniques. The molecules added appear on the nanotubes like chemical anchors.

The single-wall carbon nanotubes (SWCNTs) are widely used in development of novel materials, applied in nanotechnology [1-2]. However, a very common problem in their use is the dispersion of SWCNTs in different composite matrices, for instance polymer matrices; in addition, maintaining an efficient interaction between the SWCNTs and guest material [3]. So, the modification and control of SWCNTs properties via their functionalization with organic compounds forming covalent bonds with nanotubes are the area of significant importance [4]. Such functionalization increases their solubility in solvents creating facilities to be incorporated in industrial processes. In this work, we describe a simple and efficient process of covalent functionalization of SWCNTs with aryl dyazonium salts in an *in situ* process using a molten urea as a reaction medium [5]. The resulting functionalized nanotubes present a considerable increase in solubility in water and different organic solvents.

The functionalization process SWCNTs with aryl dyazonium salts is based on the generation of sub-products, generated by melting of urea at 140°C, where isocyanic acid (HNCO) and ammonium (NH<sub>3</sub>) (Fig. 1a) are formed. Fig. 1b shows the functionalization method applied. A mixture of 50 g (4.2 mmol) of SWCNTs and 60 g of urea (250% excess) is prepared in a flask, then heated in oil bath to reach a temperature of 140°C. The SWCNTs are homogenized for 5 min, then

16.8 mmol of aniline are added, stirred for 5 min under nitrogen atmosphere. To start the functionalization, sodium nitrite (1.6 g, 16.8 mmol) are added, leading to an exothermic reaction maintaining working temperature 140°C under constant stirring and nitrogen atmosphere for 15 min.

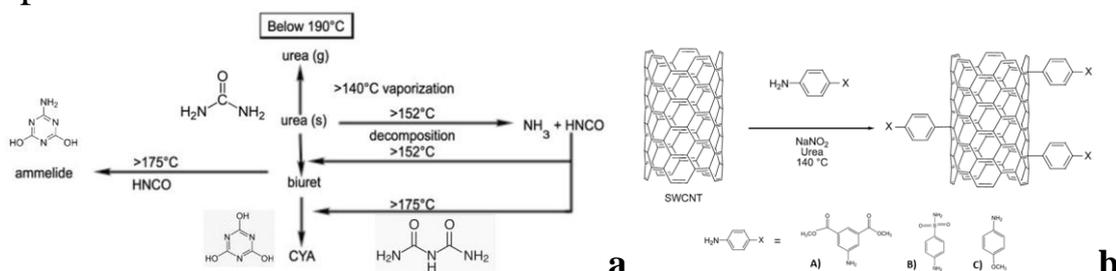


Figure 1. a) Subproducts of urea decomposition; b) Functionalization of SWCNT in molten urea with dyazonium salts formed *in situ*. A) Dimethyl-5-aminobenzene-1,3-dicarboxylate, B) p-aminobenzenesulfonamide y C) p-Anisidine.

The functionalized nanotubes were then purified, collocating reaction products in distilled water and using a polycarbonate membrane of 0.45 μm for product recuperation. Then the nanotubes were washed in ethanol, using a PTFE membrane of 0.45 μm for filtrate.

The SWCNTs, functionalized via molten urea process with dimethyl-5-aminobenzene-1,3-dicarboxilate, *p*-aminobenzensulfonamide and *p*-anisidine, present an increase of solubility in different solvents, specifically in DMF. The modified CNTs contain functional groups bound through covalent bonds with CNTs surface. An important aspect of the offered functionalization is absence of strong acids in this process (“green engineering”).

1. S. Lijima, T. Ichihashi, *Nature* 363, 603, 1993.
2. H. Kuzmany, A. Kukovecz, F. Simon, M. Holzweber, C. Kramberger, T. Pichler, *Synthetic Metals* 141, 113, 2004.
3. D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, *Chem Rev* 106, 1105, 2006.
4. A. Hirsch, *Angew. Chem. Int.* 41, 1853, 2002.
5. C. Doyle, J. Tour, *Carbon* 47, 3215, 2009.

# ВОДА... ЯМР... И ПЯТЬ ПРИНЦИПОВ ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ НАУКИ

Сергеев Н.М.

*Химический факультет МГУ, г. Москва*

*sergeyev@nmr.chem/msu.ru*

В докладе будут рассмотрены следующие вопросы - *структура жидкой воды, динамические процессы в воде, роль протонного обмена, туннелирование и активация в процессах протонного обмена.*

Существенный прогресс в изучении воды связан с применением метода ЯМР

*Будет сформулированы и объяснены некоторые вопросы, связанные с изучением спектров ЯМР воды*

*Вопросы*

1) *Почему при большом разнообразии структур (кластеров воды) всегда вода обнаруживается в ЯМР спектре в виде синглета - одиночного и достаточно узкого сигнала?*

2) *Вода обнаруживает удивительно сильную зависимость химического сдвига протонов от температуры. Почему?*

3) *Как правило, сигнал воды уширен. Уширения достигают 0.5 Гц. Какова природа этого уширения?*

4) *Как должен выглядеть спектр протонов изотомера  $H_2^{17}O$ ?*

5) *Существуют ли спиновые изомеры воды –орто и пара вода?*

Вода представляет собой чрезвычайно сложную многокомпонентную систему, подверженную быстрому вырожденному обмену. Попытки исследования подобной системы до сих пор представляли собой почти неразрешимую техническую проблему. Несмотря на огромное количество выполненных работ, вода по-прежнему оставляет за собой море нерешенных проблем. Каково относительное содержание различных кластеров в жидкой воде, какова кинетика протонного обмена, чему равна энергия активации и есть ли вклад туннелирования, есть ли различия в протонной релаксации в изотомерах  $H_2^{16}O$ ,  $HD^{16}O$  и  $H_2^{17}O$ , какие типы структур воды могут возникать на поверхностях, в белках, в мембранах, могут ли наблюдаться ядерные эффекты

Оверхаузера  $^{17}\text{O}-\{^1\text{H}\}$  или  $^2\text{H}-\{^1\text{H}\}$  и многие другие проблемы. Часть из них уже решена, часть требует дальнейших исследований.

### **Пять принципов фундаментальной науки**

*Универсальность*

*Техническое совершенство.*

*Красота*

*Баланс теории и эксперимента*

*Бесполезность*

Сайт д-ра М. Чаплина <http://water.structure.science.htm>

## **ПАРАМАГНИТНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ**

Воронов В.К., Ушаков И.А.

*Иркутский государственный технический университет,*

*г. Иркутск*

*voronov@istu.edu.ru*

Вскоре после открытия явления ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в конденсированных средах стало ясно, что оно ляжет в основу мощного метода исследования строения вещества и его свойств. Многочисленные публикации, описывающие применение ЯМР в различных областях исследований, подтвердили это. Высокая эффективность использования ЯМР для решения самых разнообразных задач, связанных с исследованием строения и поведения многоэлектронных (молекулярных) систем, обусловлена прогрессом как техники спектроскопии ЯМР, так и достижениями в изучении самого явления. Что касается последнего, то подтверждением тому служит раздел исследований, основанный на анализе спектров ЯМР, трансформированных электронно-ядерным или сверхтонким взаимодействием между нескомпенсированным электронным спином (неспаренными электронами) и резонирующими ядрами. Как правило, имеются ввиду комплексы, специфика которых определяется электронами на *d*- или *f*-орбиталях. В частности, было показано, что изучение ЯМР в парамагнитных комплексах позволяет получать ценную информацию о строении молекул.

Причину специфики явления ЯМР в парамагнитных системах можно пояснить следующим образом [1,2].

Если резонирующее ядро (например, протон) входит в состав парамагнитной молекулы, т.е. молекулы, имеющей нескомпенсированный электронный спиновый момент, то оно подвергается дополнительному магнитному влиянию со стороны электронного спина. Это приводит к уширению, а также к парамагнитным сдвигам (контактным и псевдоконтактным) резонансных линий по сравнению с шириной и положением линий в спектрах ЯМР не координированных молекул. Контактный сдвиг наблюдается в тех случаях, когда вероятность пребывания неспаренного электрона в месте расположения резонирующего ядра отлична от нуля. Попадание неспаренного электрона с координирующего иона на лиганды и распространение по молекуле лиганда (т.е. механизм его делокализации) определяется спецификой электронного строения парамагнитного комплекса. Псевдоконтактный сдвиг обуславливается тем, что в случае анизотропии  $g$ -фактора парамагнитного комплекса диполь-дипольное сверхтонкое взаимодействие между магнитными моментами неспаренного электрона и ядра не усредняется до нуля. Псевдоконтактные сдвиги характеризуют пространственную структуру парамагнитной молекулы. Поэтому они могут быть использованы (и используются) при решении различного рода структурных задач.

В докладе на конкретных примерах будут проиллюстрированы современные возможности использования спектров ЯМР высокого разрешения, трансформированных сверхтонким взаимодействием, для изучения строения и динамики координационных соединений. Отмечается необходимость дальнейших экспериментальных исследований природы парамагнитных сдвигов (особенно контактных) сигналов ядерного магнитного резонанса, обуславливаемых, в частности, другими, помимо  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , ядрами.

1. В.К.Воронов, И.А.Ушаков. Успехи химии, **178**, № 10, 915 (2010).
2. V.K.Voronov, I.A.Ushakov, V.V.Shmelev and D.R.Sagdeev. Magn. Reson. Chem., **50**, 350 (2012).

## **КООРДИНАЦИЯ НЕКОТОРЫХ ИОНОВ ПО ДАННЫМ МЕТОДА ЯМР-РЕЛАКСАЦИИ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ**

Чижик В.И., Вовк М.А., Павлова М.С., Донец В.А.

*Санкт-Петербургский государственный университет,*

*г. Санкт-Петербург*

*chizhik@nmr.phys.spbu.ru*

Изучение строения растворов электролитов сильно осложняется наличием быстрого обмена молекул растворителя между подструктурами раствора. Ранее в нашей лаборатории был разработан метод определения параметров микроструктуры растворов электролитов на основе измерений скоростей релаксации ядер растворителя в зависимости от температуры и концентрации [1].

Для создания корректных моделей молекулярных структур является важным сопоставление и согласование результатов, полученных разными независимыми методами. Метод квантово-химических расчетов активно используется в настоящее время для описания внутреннего строения вещества. Его сочетание с методом ЯМР-релаксации представляется перспективным для понимания особенностей микроструктуры изучаемых объектов.

Времена спин-решеточной релаксации ядер ионов и дейтронов в водных ( $D_2O$ ) растворах измерены на различных спектрометрах фирмы Bruker. Основным механизмом релаксации изученных ядер является квадрупольное взаимодействие, поэтому их скорость релаксации мало чувствительна к возможным парамагнитным примесям. Использование резонанса дейтронов позволяет исключить трудоёмкую процедуру дегазации образцов (протонный резонанс чувствителен к присутствию парамагнитного молекулярного кислорода растворенного воздуха), а также упрощает регистрируемый спектр (одиночная линия для дейтронов в присутствии органических ионов).

Пример экспериментальной зависимости приведен на рис. 1.

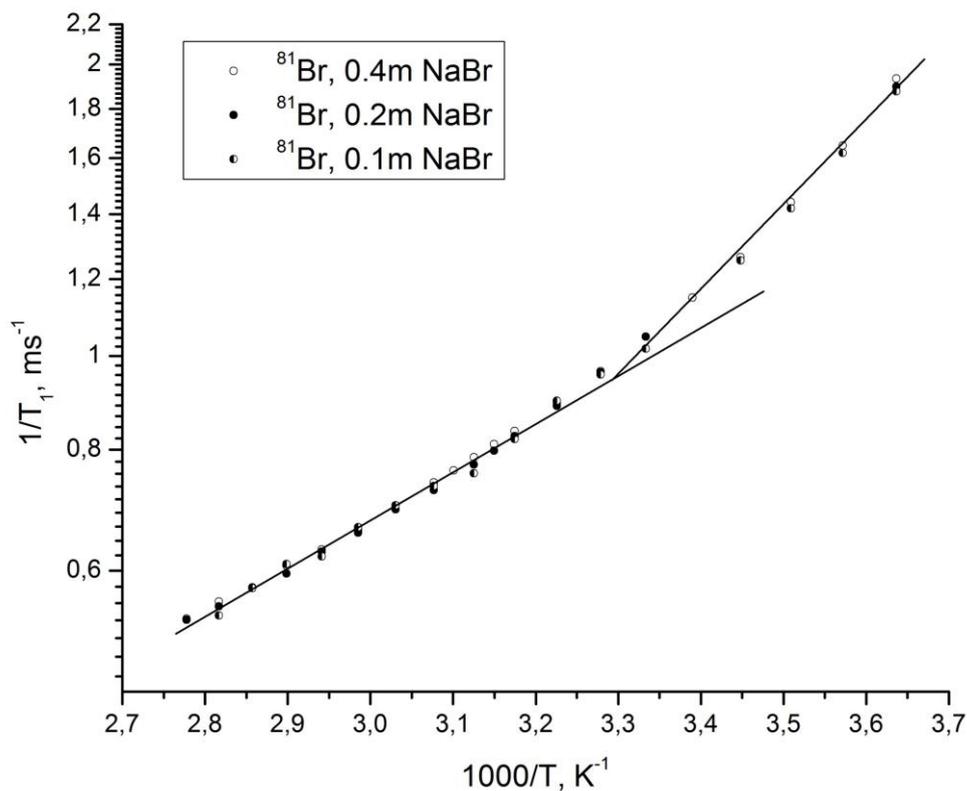


Рис. 1. Температурная зависимость скорости релаксации ядер  $^{81}\text{Br}$  в растворах бромистого натрия.

В работе на основе полученных результатов обсуждаются некоторые закономерности формирования гидратных оболочек ионов, в том числе многоатомных кислородсодержащих ионов.

В развитие работы [2] рассчитаны и сравнены с экспериментальными данными константы квадрупольного взаимодействия дейтронов в молекулах воды, входящих в различные подструктуры.

Работа поддержана грантом РФФИ (10-03-01-43а).

1. Chizhik V.I. // Molec. Phys. – 1997. – V. 90. – P. 653;
2. Павлова М.С., Чижик В.И. // Журн. физ. хим. – 2005. – Т. 79(1). – С. 80.

**ПАРАМАГНИТНЫЙ ЯМР В РАСТВОРАХ  
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ЛАНТАНИДОВ:  
ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ,  
КОНФОРМАЦИОННОЙ ДИНАМИКИ И  
ТЕРМОСЕНСОРНЫХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ С  
КРАУН-ЭФИРАМИ, ФЕНАНТРОЛИНОМ,  
2,2'-БИПИРИДИЛОМ, EDTA- и DOTA-ПОДОБНЫМИ  
ЛИГАНДАМИ**

Бабайлов С.П., Горюнова А.В., Заполоцкий Е.Н.

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

В парамагнитных комплексах лантанидов ( $L_n$ ) за счет лантанид-индуцированных сдвигов (ЛИС) в спектрах ЯМР на несколько порядков расширяется диапазон доступных для измерения констант скоростей химического обмена (ХО) по сравнению с диапазоном констант скоростей в родственных диамагнитных соединениях. Использование динамического ЯМР (ДЯМР) для определения внутримолекулярной динамики лигандов парамагнитных комплексов  $L_n$  можно рассматривать как новый методический прием изучения кинетики процессов ХО, протекающих в лигандах, со своей характерной областью применения. Этот методический подход проиллюстрирован рядом примеров ДЯМР-исследования кинетики межмолекулярной и конформационной динамики краун-эфиров, фенантролина (Phen), 2,2'-бипиридила, EDTA- и DOTA-подобных лигандов, а также анионов нитратных групп, бета-дикетонов и диизобутилдитиофосфинов (L), координированных с  $L_n$  в растворах (где  $L_n = Ce, Pr, Nd, Eu, Tb, Tm, Ho, Dy$  и  $Yb$ ). В частности обнаружено, что применение 2D-EXSY существенно упрощает отнесение сигналов и изучение динамических свойств в сложных системах (с вырожденным многопозиционным ХО) по сравнению с 1D ДЯМР. В системах с DOTA и 18-каун-6 обнаружена конформационная динамика, предположительно обусловленная инверсией макроциклов. В системах с диаза-18-каун-6 и EDTA найдена конформационная динамика, обусловленная взаимопревращением энантиомерных форм молекул.

В результате исследования зависимости ЛИС от парамагнитных свойств катионов лантанидов с помощью анализа  $\Delta\delta/\langle S_Z \rangle$  от  $k(\text{Ln})/\langle S_Z \rangle$  обнаружена изоструктурность для двух рядов комплексов  $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(18\text{-краун-6})]$  и  $[\text{Ln}(\text{Phen})\text{L}_2(\text{NO}_3)]$ , где  $k(\text{Ln})$ - константы Блини. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности практического применения комплексов Ln в качестве термочувствительных контрастных ЯМР реагентов для МРТ.

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

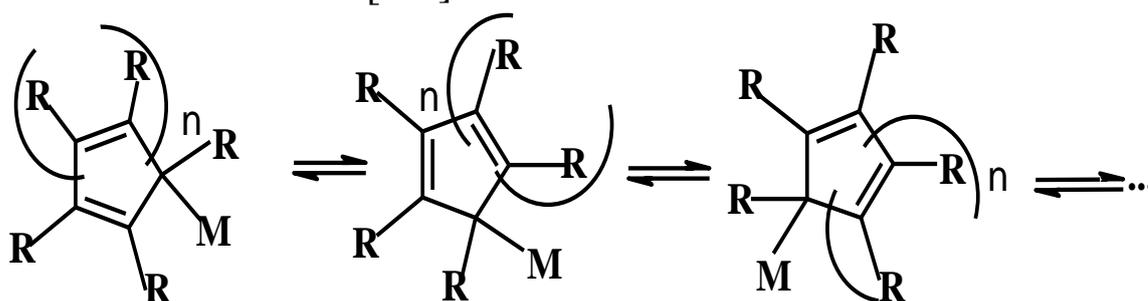
## ПРОТОТИПЫ РОТОРНЫХ НАНОМОТОРОВ НА ОСНОВЕ СТРУКТУРНО-НЕЖЕСТКИХ ЦИКЛОПОЛИЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Михайлов И.Е., Душенко Г.А.

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

*mikhail@ipoc.rsu.ru*

Флуктуирующие  $\eta^1$ -циклополиеновые соединения **1-3**, в которых осуществляются быстрые, обратимые карусельные перегруппировки по периметру 3-, 5- или 7-членного кольца, относятся к наиболее важному классу структурно нежестких соединений, и их изучение имеет большое теоретическое и практическое значение [1-3].



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

Поскольку как скоростью динамического процесса, реализуемого в соединениях **1-3**, так и характером его протекания можно достаточно эффективно управлять, то такие флуктуирующие циклополиены являются перспективными

кандидатами на прототипы молекулярных моторов, работа которых может регулироваться температурой окружающей среды, природой центрального атома мигранта, характером заместителей в нем и в карбоцикле, а также размером цикла системы [1,2]. Впервые на это обратили внимание Коттон и Рейч, которые в гетеробиметаллическом комплексе  $\mu\text{-}\eta^3\text{:}\eta^5\text{-Cr(CO)}_2\text{Mo(C}_7\text{H}_7\text{)Fe(CO)}_3$  с помощью ДЯМР  $^1\text{H}$  обнаружили синхронное внутримолекулярное движение обоих металлов [4]. Такая простейшая система может играть роль узла в более сложных молекулярных машинах, выполняющего функцию «мотора» (за счет перемещения  $\sigma$ -связанного заместителя по кольцу) с «зубчатой передачей», позволяющей подвести молекулярное движение к рабочему органу через  $\pi$ -координированный мигрант. Интересны и круговые перемещения  $\eta^2$ -связанных мигрантов по заряженному кольцу циклополиена, когда два ковалентно связанных цикла перемещаются относительно друг друга в результате последовательных сигматропных сдвигов, что соответствует синхронному движению двух зубчатых шестеренок [5].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-03-00179а), Программы Отделения ХНМ РАН (ОХ-1) и гранта Президента РФ (НШ-927.2012.3).

1. Минкин В.И., Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Жунке А. // Успехи химии. – 2003. - Т. 72. - С. 978.

2. Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Минкин В.И. Молекулярные перегруппировки циклополиенов. М.: «Наука». – 2008. - 229с.

3. Gridnev I.D., Karenina M., del Rosario C. // Organometallic. – 2005. – V. 24. – P. 4519.

4. Cotton F., Reich C.R. // J. Am. Chem. Soc. – 1969. – V. 91. - P. 847.

5. Buló R.E., Allaart F., et al. // J. Am. Chem. Soc. – 2006. – V. 128. – P. 12169.

# ДИМЕРИЗАЦИЯ И СТРОЕНИЕ ДИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С ГИДРОКСАМОВЫМИ КИСЛОТАМИ ПО ДАННЫМ ЭПР

Ротов А.В., Уголкина Е.А., Минин В.В.

<sup>1</sup>*Институт общей и неорганической химии*

*им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва;*

*rotov@igic.ras.ru*

Методом ЭПР изучено строение комплексных соединений меди(II) с N-замещенными гидроксамовыми кислотами общей формулы  $[\text{Cu}(\text{R}^1\text{N}(\text{O})-(\text{O})\text{CR}^2)_2]$ , где  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  — органические заместители. На основе математического моделирования спектра ЭПР определены магнитнорезонансные параметры и относительные концентрации комплексов в растворах и низкотемпературных стеклах. Показано, что в растворах гидроксаматы меди(II) существуют в виде мономерных форм. В замороженных растворах методом ЭПР регистрируются как мономерные, так и димерные комплексы  $[\text{Cu}(\text{R}^1\text{N}(\text{O})-(\text{O})\text{CR}^2)_2]_2$ .

Установлено, что в низкотемпературном стекле при быстром охлаждении раствора комплекса в толуоле регистрируются только мономерные формы комплекса, а при медленном охлаждении — мономерные и димерные. Образование димерных форм не зависит от скорости охлаждения при получении низкотемпературных стёкол на основе хлористого метилена и хлороформа. В низкотемпературных стеклах на основе более полярных растворителей таких как метанол димеризации мономерных гидроксаматов меди не происходит. Поскольку в спин-гамильтониан, описывающий спектр ЭПР димера входит член ответственный за дипольное взаимодействие двух парамагнитных мономеров, то из анализа спектра можно получить структурную информацию о строении димерного комплекса в низкотемпературном стекле: R-расстояние между атомами металла и  $\xi$ -угол между радиусом-вектором, соединяющим атомы металла, и осью Z локального окружения металла. В работе проводится сравнительный анализ структурных параметров димеров, полученных из данных ЭПР для низкотемпературных стёкол и из данных рентгеноструктурного анализа для монокристаллов.

# РЕНТГЕНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Власенко В.Г.

*НИИ физики Южного федерального университета,*

*г. Ростов-на-Дону*

*v\_vlasenko@rambler.ru*

Рентгеноспектральные исследования, основанные на анализе тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения EXAFS и XANES, в настоящее время стали одним из основных методов изучения структуры локального окружения атомов в веществе. EXAFS-спектры проявляются в виде осцилляций с относительно малой амплитудой (около 10 процентов от величины скачка поглощения), возникающих на частотной зависимости сечения поглощения рентгеновских фотонов в области энергий, превышающих порог ионизации внутреннего уровня поглощающего атома. Детальный анализ EXAFS-спектров позволяет извлечь структурную информацию о ближайшем окружении поглощающего атома в веществе, в частности, расстояния до атомов ближайших координационных сфер, сведения об относительных амплитудах тепловых колебаний атомов, тип и координационные числа атомов, входящих в ближайшие координационные сферы. Основное преимущество рентгеновской спектроскопии поглощения как структурного метода состоит в том, что он определяет локальную структуру окружения для соединений в любом агрегатном состоянии и с любой атомной структурой, в том числе и аморфной.

В настоящем докладе рассматриваются физические основы метода, экспериментальные условия получения EXAFS-спектров и результаты рентгеноспектральных исследований в приложении к координационным соединениям, в основном, с различными азометиновыми лигандами. Продемонстрированы возможности метода в определении локального атомного строения, идентификации дополнительных координаций и симметрии окружения поглощающих атомов металлов.

# НОВЫЙ ПОДХОД К АНАЛИЗУ ИЗОМЕРНОГО СДВИГА В КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ЖЕЛЕЗА

Варнек В.А.

*Институт неорганической химии СО РАН, г. Новосибирск*

*varnek@niic.nsc.ru*

Традиционный подход к анализу изомерного сдвига (ИС) мессбауэровских спектров в координационных соединениях железа основан на использовании метода Хартри–Фока–Слэтера [1]. Формула для ИС ( $\delta$ ) отн.  $\alpha$ -Fe, полученная с использованием данного метода в указанной работе, имеет следующий вид:

$$\delta = -1.99 - 4.0 S + 0.56 D + 0.36 SN, \text{ мм/с,}$$

где  $N = S + D + P$ , а каждая из указанных величин – заселенности 4s, 3d и 4p – состояний атома железа в исследуемом соединении. В соответствии с данной формулой различают прямой вклад от 4s- и экранирующий вклад от 3d- и 4p-электронов в ИС. Этот традиционный подход использовался для интерпретации ИС в различных классах соединений железа в огромном числе экспериментальных работ предыдущего столетия.

В последние годы для анализа ИС в координационных соединениях железа стали использовать прямые квантовохимические расчеты электронной плотности на ядрах атомов железа, выполненные с использованием метода теории функционала плотности, гибридно-обменных функционалов и многочленных волновых функций [2,3]. Согласие теоретических и экспериментальных значений  $\delta$  в данных работах является довольно хорошим. Вместе с тем, такой подход не позволяет выявить природы влияния различных факторов на величину ИС, что особенно важно при изучении рядов родственных соединений.

В настоящей работе предлагается новый подход к анализу ИС в координационных соединениях железа, в котором наряду с прямыми расчетами электронной плотности на ядрах мессбауэровских атомов находят и анализируют заселенности валентных состояний атомов железа. Данный подход использован при изучении ИС в комплексах железа (II) с триазолами и фенантролином, обладающих спиновым переходом  ${}^1A_1 \leftrightarrow {}^5T_2$ . Результаты проведенного анализа оказались во многом

неожиданными, поскольку наблюдаемые изменения величин  $\delta$  совершенно не удается объяснить в рамках традиционных представлений о двух вкладах, определяющих ИС – прямого вклада от 4s- электронов и вклада от экранировки 3s- электронов со стороны 4d-электронов. Оказалось, что заселенности 4s-состояния атомов железа практически не изменяются при изменении длины связи железо–азот, тогда как заселенности 3d-состояний хотя и изменяются заметно, но эти изменения совершенно не согласуются с изменениями  $\delta$  (при увеличении величин  $D$  ИС должен увеличиваться, а не уменьшаться). Полученные результаты показывают, что при анализе природы изменений ИС в координационных соединениях железа необходим учет таких факторов, которые не учитывались ранее. Некоторые из них рассмотрены в работе.

1.Vries J.L., Trooster J.M., Ros P. //J. of Chem. Phys. - 1975. - V. 63. - N 12. - P. 5256 - 5262.

2.Zhang Y., Mao J., Oldfield E. // J. Am. Chem. Soc. - 2002. - V.124. - N 26. - P. 7829 - 7839.

3.Варнек В.А., Крючкова Н.А., Бушуев М.Б. - 2006. -Т. 47. - N 6. - С. 1185 - 1188.

## **ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА EXAFS: СОЛЬВАТНАЯ ОБОЛОЧКА КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ В РАСТВОРАХ**

Канажевский В.В., Чесалов Ю.А., Кочубей Д.И.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,*

*г. Новосибирск*

*kochubey@catalysis.ru*

Методом EXAFS и КР-спектроскопии исследовано строение комплексов  $H_2PtCl_6$  в растворах ДМСО и воды в широком диапазоне концентраций. При рН не более 3.5.

Полученными данными подтверждены результаты предыдущих исследований показавших, что атомы платины окружены атомами хлора. Длина связи Pt Cl составляет  $\sim 2.3$  Å. Координационное число по хлору 6. В исследованных образцах результатов процессов гидролиза не обнаружено. Отсутствует прямая связь атомов платины между собой. Также не наблюдается связей металл-металл через мостиковые атомы хлора.

Полученные данные являются достоверной интерпретацией имеющихся в литературе данных [1], в которых описание экспериментальных зависимостей некорректно проводилось в приближении теории многократного рассеяния.

Впервые показано, что комплексы платины окружены прочно связанной (более 10 ккал/моль) сольватной оболочкой. Вне зависимости от типа растворителя, концентрации раствора и времени старения на кривых радиального распределения атомов наблюдаются максимумы в области расстояний 3.7-4.4 Å. Эти максимумы соответствуют атомам, входящим в состав сольватной оболочки. По всей видимости, сольватная оболочка комплекса в сериях исследованных растворов платины состоит из катионов  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_5\text{O}_2^{2+}$  и молекул ДМСО в зависимости от типа растворителя и концентрации платины. В растворах ДМСО в состав сольватной оболочки входят катионы  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_5\text{O}_2^{2+}$  молекул «кристаллизационной» воды и молекулы растворителя. Количество атомов кислорода отнесенных методом EXAFS к сольватной оболочке комплекса в растворе ДМСО меньше вследствие вхождения в нее более крупных молекул растворителя.

Изменение концентрации водного раствора не приводит к изменению ядерности комплекса. При некоторых исследованных концентрациях раствора обнаружены следы перестройки сольватной оболочки, выражающиеся в изменении симметрии окружения платины хлором.

Полученные данные не исключают возможность связывания комплексов платины в ассоциаты посредством сольватной оболочки. В случае формирования таких ассоциатов расстояния Pt-Pt находились бы на пределе чувствительности метода EXAFS, т.е. отсутствовали в спектрах, по двум причинам. Во-первых, расстояние между атомами превысило бы 6 Å, а, во-вторых, интенсивность максимума была бы мала вследствие высокой лабильности комплекса [2].

1. X. Chen, W. Chu, L. Wang, Z. Wu. J Mol. Struct., 2009, 920, 40-44.
2. Д.И. Кочубей, Н.Б. Шитова, С.Г. Никитенко. Кинетика и катализ, 2002, 43, 601-607.

# ИЗУЧЕНИЕ МИГРАЦИЙ ПСЕВДОГАЛОГЕНИДОВ В ЦИКЛОПОЛИЕНАХ

Душенко Г.А., Михайлов И.Е.

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

Производные циклополиенов, в которых осуществляются круговые миграции органических, элементо- или металлоорганических групп, относятся к наиболее важному классу структурно нежестких соединений, и их изучение имеет большое теоретическое и практическое значение [1,2].

С помощью метода динамического ЯМР и современных квантово-химических методов изучены миграции изо(халькоген)цианато и (халькоген)цианато групп в системах циклопропена, трифенилциклопропена, циклопентадиена, пентафенилциклопентадиена, циклогептатриена и гептафенилциклогептатриена и выявлены многообразные механизмы их миграций.

По данным расчетов DFT B3LYP/6-31G(d,p) циклополиенилизо(тио)цианаты  $R_3C_3NCX$ ,  $R_5C_5NCX$ ,  $R_7C_7NCX$  ( $X = O, S$ ) значительно устойчивей изомерных (тио)цианатов  $R_3C_3XCN$ ,  $R_5C_5XCN$ ,  $R_7C_7XCN$  (на  $\sim 9-30$  ккал/моль). В отличие от них изоселеноцианаты  $R_3C_3NCSe$ ,  $R_5C_5NCSe$ ,  $R_7C_7NCSe$  близки по энергии изомерным селеноцианатам  $R_3C_3SeCN$ ,  $R_5C_5SeCN$ ,  $R_7C_7SeCN$  ( $R = H, Ph$ ). Во всех сериях циклополиенилизо(халькоген)цианатов миграционная способность растет в ряду групп  $-NCO < -NCS < -NCSe$ . В системе циклопентадиена 1,5- или 3,3-сигматропные сдвиги групп  $-XCN$  и  $-NCX$  ( $X = O, S, Se, Te$ ) являются энергетически выгодными процессами. Вычисленные активационные барьеры 1,5-сдвигов групп  $-XCN$  в цианатах  $H_5C_5XCN$  ( $X = O, S, Se, Te$ ; 31.7-15.2 ккал/моль) уменьшаются при переходе от кислород- к теллур-центрированному мигранту. Введение пяти фенильных заместителей в систему циклопентадиена ведет к уменьшению барьера 3,3-сдвигов группы  $-NCSe$  (на 7.6 ккал/моль по сравнению с незамещенным аналогом  $H_5C_5NCSe$ ). В системе незамещенного циклогептатриена по данным расчетов в газовой

фазе механизмами миграций азот-центрированных групп являются 1,7-сдвиги (-NCO) или 3,3-сигматропные сдвиги (-NCS и -NCSe). В полярных растворителях механизм сигматропных сдвигов меняется на механизм диссоциации-рекомбинации. Введение объемных заместителей в циклополиеновую систему может изменять механизм миграций азот-центрированных групп. Для производных трифенилциклопропена и гептафенилциклогептатриена миграции изо(тио,селено)цианато групп уже в газовой фазе происходят через образование тесных ионных пар. Впервые вычислены структуры переходных состояний, предшествующих образованию таких ионных пар. Для гептафенилциклогептатриенизо(халькоген)цианатов стерические факторы являются определяющими при формировании активационных барьеров смещений заместителей -NCX (X=O, S, Se,  $\Delta E_{ZPE}^\ddagger$  27.2, 21.3, 19.1 ккал/моль).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-03-00179а), Программы Отделения ХНМ РАН (ОХ-1) и гранта Президента РФ (НШ-927.2012.3).

1. Минкин В.И., Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Жунке А. // Успехи химии. - 2003. - Т. 72. - С. 978.

2. Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Минкин В.И. «Молекулярные перегруппировки циклополиенов». Монография. Изд-во «Наука». - 2008. - 229 с.

## **МЕТОД МОДЕЛИ УГЛОВОГО ПЕРЕКРЫВАНИЯ В ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Буков Н.Н.

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

Обсуждаются возможности описания энергий взаимодействия переходных металлов с полидентатными лигандами методом модели углового перекрывания (МУП) [1] на основе данных электронной абсорбционной спектроскопии. На примерах литературных данных [2] и собственных исследований

[3] сделаны выводы о применимости данного метода при анализе строения и свойств комплексов d- и f-элементов.

Показано, что в рамках расширенного варианта модели углового перекрывания [4] удастся решать не только так называемые «спектральные задачи», а и объяснять особенности геометрического строения координационного полиэдра комплексных моноядерных и полиядерных соединений.

Особое внимание уделено выбору осей и базовых орбиталей центрального иона-комплексобразователя при анализе геометрии низкосимметричных комплексов с полидентатными лигандами. Показано, что подобный выбор может приводить к различным вариантам расчета, но во всех случаях (при правильно выбранной геометрии координационного полиэдра) должен давать одинаковые результаты вычислений.

1. Schäffer С.Е. The angular overlap model of the ligand field theory and applications // Pure Appl. Chem. 1970. V. 24. P. 361.

2. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. Т. 1, 2. М.: Мир, 1987.

3. Буков Н.Н. и др. Строение координационного центра иона кобальта (II) с полидентатным лигандом // Известия вузов. Северо-Кавк. регион. Сер. Естественные науки, 2008; N 3. С. 62. - Супрамолекулярный дизайн металлокомплексов редкоземельных элементов // Наука Кубани. - №3 Кубань-Юг. Краснодар 2010 С. 25.

4. Ракитин Ю.В., Калинин В.Т. // Модель углового перекрывания в теории строения соединений переходных металлов. Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН. 2000. 306 с.

## **МЕТОД ЭПР В ОПТИМИЗАЦИИ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Зверева Г.А., Минин В.В., Новоторцев В.М.

*Институт общей и неорганической химии*

*им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва*

*zvega@igic.ras.ru*

Проблема получения новых соединений связана с поиском оптимальных условий их синтеза. Последовательный подбор реагентов, соотношения этих реагентов, характера среды,

природы растворителя, времени проведения реакции и т.д. в большинстве случаев является задачей трудоемкой и длительной.

Применение спектроскопических методов исследования значительно облегчает и ускоряет решение этой задачи, поскольку позволяет, не выделяя конечных продуктов, а только анализируя реакционные растворы, выявлять факторы, влияющие на ход процесса, тем самым создавая возможность более быстрого нахождения оптимальных условий.

В докладе на конкретных примерах будут продемонстрированы возможности применения метода ЭПР в исследовании химических реакций различного типа: окислительно-восстановительные реакции и реакции обмена лигандами, с одним обязательным условием - в реакциях необходимо участие хотя бы одного парамагнитного соединения ( $S=1/2$ ).

В общем случае концентрации определяются измерением площади под огибающей кривой спектров ЭПР или рассчитываются по формуле  $C = I\Delta H^2$ , где  $C$  - концентрация парамагнитного иона;  $I$  - интенсивность или амплитуда спектра ЭПР;  $\Delta H$  - ширина линии спектра. При  $\Delta H = \text{const.}$ , относительные концентрации определяются по интенсивности спектров ЭПР. Максимальная интенсивность соответствует максимальной концентрации продукта и является оптимальной для исследуемой реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-03-00556).

## **ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ**

Колоколов<sup>1</sup> Ф.А., Михайлов<sup>2</sup> И.Е., Душенко<sup>2</sup> Г.А.

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

<sup>2</sup> *Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону*

Получение люминесцирующих комплексных соединений лантаноидов с органическими лигандами привлекает к себе значительный интерес благодаря их использованию в энергосберегающих технологиях, системах отображения

информации и визуализации биообъектов. Уникальность люминесцентных свойств данных соединений заключается в том, что они являются фосфоресцентными люминофорами, в которых лиганды находящиеся в возбужденном триплетном состоянии, передают энергию иону лантаноида и испускается с его излучающего уровня, а не уровня лиганда. Благодаря этому полосы испускания таких соединений интенсивнее и гораздо уже (до 10 нм), чем у органических люминофоров, что позволяет получать «чистые» цвета.

В докладе рассмотрен механизм люминесценции соединений лантаноидов, на основании которого осуществляется молекулярный дизайн высокоэффективных люминесцентных комплексов лантаноидов. Рассмотрены основные требования к лигандам для эффективной передачи энергии возбуждения иону лантаноида, а также закономерности между структурой комплексных соединений и параметрами люминесценции. Данные закономерности проиллюстрированы на примере полученных нами комплексных соединениях лантаноидов с большим количеством органических лигандов (ароматические карбоновые кислоты, 8-оксихинолины).

## **СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЧЕТЫРЕХЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА МЕДИ(II) С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМ АЗОМЕТИНОВЫМ ЛИГАНДОМ**

Левченко<sup>1</sup> С.И., Попов<sup>2</sup> Л.Д., Щербаков<sup>2</sup> И.Н.,  
Туполова<sup>2</sup> Ю.П., Супоницкий<sup>3</sup> К.Ю., Луков<sup>2</sup> В.В., Коган<sup>2</sup> В.А.

<sup>1</sup>*Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону*

<sup>2</sup>*Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону*

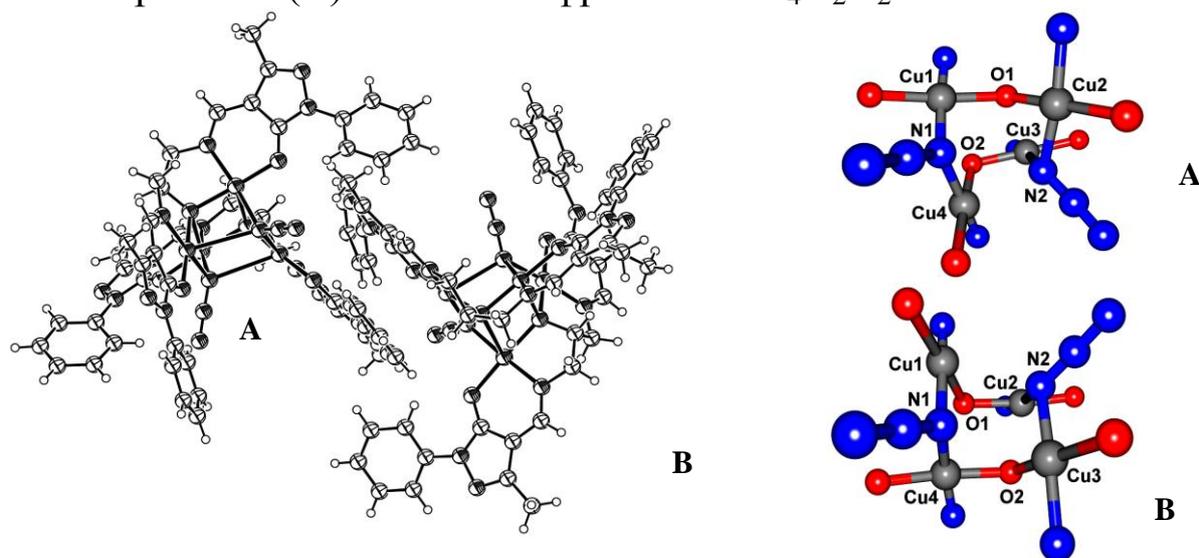
<sup>3</sup>*Институт элементоорганических соединений*

*им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва*

*physchem@yandex.ru*

Синтезирован четырехядерный комплекс меди(II) на основе азометина – продукта конденсации 1-фенил-3-метил-4-формил-5-гидроксипиразола с 1,3-диаминопропанолом-2. Комплекс имеет нетривиальную кубаноподобную структуру, включающую две неэквивалентные молекулы в молярном соотношении 1:2; первая из которых содержит несимметричный (A), а вторая –

симметричный (В) обменный фрагмент  $\text{Cu}_4\text{N}_2\text{O}_2$ .



Изучение температурной зависимости магнитной восприимчивости комплекса на СКВИД-магнетометре показало, что магнитный момент комплекса в расчёте на один ион меди(II) понижается с 1.49 до 0.42 М.Б. при охлаждении от 300 до 2 К, что указывает на антиферромагнитный характер результирующего обменного взаимодействия. Структура обменных фрагментов молекул **1** и **2** предопределяет весьма сложный характер обменного взаимодействия. Для каждого обменного кластера спин-гамильтониан включает три обменных параметра:

$$\hat{H} = -J_1 (\hat{S}_1 \hat{S}_2 + \hat{S}_3 \hat{S}_4) - J_2 (\hat{S}_1 \hat{S}_3) - J_3 (\hat{S}_1 \hat{S}_4 + \hat{S}_2 \hat{S}_3)$$

Аппроксимировать температурную зависимость магнитной восприимчивости удалось с использованием следующего выражения:

$$\chi = (1-f) \left( \frac{2}{3} \chi_{\text{A}} + \frac{1}{3} \chi_{\text{B}} \right) + f \frac{N\beta^2 g^2}{kT}$$

где  $\chi_{\text{A}}$  и  $\chi_{\text{B}}$  – восприимчивость «несимметричного» и «симметричного» кластера соответственно,  $f$  – мольная доля парамагнитной примеси. Наилучшее согласие между теорией и экспериментом ( $R = 0.051$ ) достигается при следующих параметрах модели:  $J_{1\text{A}} = -8 \text{ см}^{-1}$ ,  $J_{2\text{A}} = -63 \text{ см}^{-1}$ ,  $J_{3\text{A}} = -175 \text{ см}^{-1}$ ,  $J_{1\text{B}} = -34 \text{ см}^{-1}$ ,  $J_{2\text{B}} = -67 \text{ см}^{-1}$ ,  $J_{3\text{B}} = 38 \text{ см}^{-1}$ ,  $g = 2.05$ ,  $f = 0.047$ . Выполнен квантово-химический расчет параметров обмена методом «нарушенной симметрии»; отмечено удовлетворительное согласие с экспериментом.

# ВЫЯСНЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ МЕТОДОВ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ГАЗОСТРУЙНЫМ ОСАЖДЕНИЕМ

Варнек<sup>1</sup> В.А., Тимошенко<sup>2</sup> Н.И.

<sup>1</sup>*Институт неорганической химии СО РАН, г. Новосибирск*

<sup>2</sup>*Институт теплофизики СО РАН, г. Новосибирск*

*varnek@niic.nsc.ru*

Целью работы являлось рассмотрение перспектив методов мессбауэровской, инфракрасной и рентгеноэлектронной спектроскопии в сочетании с методом рентгенофазового анализа для характеристики металлополимерных пленок, полученных на основе оригинальной технологии газоструйного осаждения. Своеобразие названного метода получения пленок заключается в использовании газовых струй паров предшественников, исходящих из сопел реакторов со сверхзвуковой скоростью. Объектами исследования являлись пленки толщиной до 100 мкм на основе тетрафторполиэтилена (ПТФЭ), содержащие атомы железа и серебра. Пленки наносились на подложки из кремния и нержавеющей стали. Проведенные исследования показали, что каждый из использованных методов дает свою специфичную информацию о составе и строении пленок.

При помощи метода мессбауэровской спектроскопии установлено, что атомы железа в металлополимерной матрице находятся в пяти состояниях – в виде металлического железа и магнетита, карбида и фторида железа (II), а также оксидной формы железа (III). Выявленная многофазность свидетельствует о том, что атомы металла активно взаимодействуют с поверхностью полимерной матрицы по разным каналам.

Исследования пленок методом ИК-спектроскопии показали, что в спектрах образцов, не содержащих атомов металла, помимо полос массивного образца ПТФЭ появляются слабоинтенсивные линии при 293 и 1785 см<sup>-1</sup>, отнесенные к колебаниям концевых групп –CF=CF<sub>2</sub> (олефиновой группировки) и групп –CF<sub>3</sub>. Появление в спектрах линий данных групп говорит о деполимеризации цепей ПТФЭ и образовании олигомеров. Для металлополимерных пленок линий данных групп не выявлено,

что можно объяснить взаимодействием атомов металла с матрицей.

Основная информация о строении пленок на основе ПТФЭ, содержащих нанокластеры серебра, получена методом РЭС. Анализ обзорных спектров дает содержание серебра в поверхностных слоях этих пленок на уровне 2-3 ат.%. Установлено, что линия  $Ag\ 3d_{5/2}$  заметно смещается в область высоких энергий (до 3 эВ) при переходе от металлической пленки к образцам на основе ПТФЭ. Это говорит о неоднородной подзарядке частиц серебра в полимерной матрице и об отсутствии электрических контактов между ними и поверхностью. При облучении образцов электронным пучком этот эффект исчезает. Анализ спектров облученных образцов показал, что серебро в полимерной матрице находится в двух состояниях – металлическом (~85%) и примеси продукта взаимодействия серебра с полимерной матрицей.

Ценную информацию о структуре пленок ПТФЭ и формах нахождения в них серебра удается получить также при помощи метода рентгенофазового анализа (РФА). Так, прецизионные измерения дифрактограмм в области  $30 - 45^\circ$  (область гало) позволили выявить отсутствие двух рефлексов, имеющих в дифрактограммах массивного ПТФЭ. Данный эффект свидетельствует об однотипной ориентации цепочек ПТФЭ на поверхности подложки. Кроме того, из дифрактограмм пленок следует, что серебро в них находится в виде нанокластеров из атомов металла.

Проведенные исследования показали, что каждый из рассмотренных в работе методов позволяет получать свою специфичную информацию о составе и строении металлополимерных пленок, которая представляется важной для их характеристики и оптимизации условий получения композиционных материалов.

## **ГЕТЕРОВАЛЕНТНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ХЛОПКОВОДСТВЕ**

Рахимова М.М., Нурматов Т.М., Кандрашина Т.Ф.,  
Юсупов Н.З., Бекбудова Ш.

*Таджикский национальный университет, г. Душанбе  
muboshira09@mail.ru*

В Таджикистане ведущей сельскохозяйственной культурой является хлопководство. Основными проблемами этой области являются обеспечение и сохранение семенного фонда с повышенными посевными качествами, разработка экономичных методов сева, получение дружных и полноценных всходов в полевых экстремальных условиях, стимулирование роста и развития растений, и, наконец, получение устойчивых, высоких урожаев с хорошим качеством. Как показывают наши 35-летние исследования, проведенные совместно с биологами, физиологами, агрохимиками и специалистами других областей сельского хозяйства, наиболее перспективными в решении перечисленных проблем могут стать координационные соединения переходных металлов с биоактивными лигандами, микроудобрения и микродобавки на их основе. Эти соединения обладают высокой физиологической активностью, стимулируют многие процессы на всем фенологическом периоде растений, необходимы в небольших количествах, а также являются экологически чистыми, т.к. в течение суток распадаются на микроэлементы и легко усвояемые органические лиганды, которые являются для биосистем однородными. В результате биологической активности самих лигандов общий положительный эффект координационных соединений при их применении усиливается, т.е. наблюдается синергетический эффект.

Как известно, развитие и плодообразование всех сельскохозяйственных культур полностью зависит от их обеспеченности всеми элементами питания. Отсутствие или недостаток хотя бы одного из них приводит к замедлению роста, в результате образуется небольшое количество цветков, а поздно появившиеся бутоны быстро опадают. Координационные

соединения различного состава, прежде всего, можно использовать для предпосевной обработки семян хлопчатника. Замачивание семян тонковолокнистых и средневолокнистых сортов хлопчатника в 0,05 - 0,1 % растворе комплексов железа, цинка, марганца и меди с ацетат, цитрат, салицилат, сукцинат ионами в течение 18-20 часов, а также их дражирование полимерными композициями увеличивает их энергию прорастания от 11,8 до 21,2 % и всхожесть от 9,2 до 14,0 %. Полевая всхожесть семян иногда отличается от контроля на 15-17 % (при использовании феррицитрата цинка). За счет увеличения веса хлопка-сырца коробочки с каждого гектара при использовании гетеровалентных координационных соединений было получено от 3,5 до 5,7 ц дополнительного урожая.

Большое хозяйственное значение имеет выход волокна. Гетеровалентные координационные соединения увеличивают выход волокна на 3,2 – 3,7 %. В более зрелых коробочках волокна больше, а количество первосортного при применении координационных соединений всегда значительно превышает контрольные варианты. Волокно созревает при этом на 2-3 дня раньше, увеличивается её длина, хлопковые нити становятся тоньше, что даёт возможность уменьшить его кручение при прядении, повысить производительность труда и оборудования на фабриках.

Кроме того, установлено, что при внесении в зону корневой системы растений, деревьев координационные соединения переходных металлов с биологически активными лигандами предотвращают миграцию радионуклидов и тяжелых металлов из почвы в листья и стебли, поэтому можно считать их потенциальными средствами для улучшения экологического состояния среды.

Результаты многолетних исследований показали, что гетеровалентные координационные соединения являются эффективными донорами микроэлементов, стимуляторами прорастания семян, роста и развития растений хлопчатника, повышают урожай хлопка-сырца и технологические свойства волокна.

**МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН И  
ФОТОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В  
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ  
РЗЭ И p- ЭЛЕМЕНТОВ**

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

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

Результаты исследований могут быть использованы для целенаправленного поиска и разработки функциональных светотрансформирующих материалов, обладающих высокой интенсивностью люминесценции и фотостабильностью.

Показаны примеры нано- и микроструктурированных функциональных оптических материалов на основе координационных соединений лантаноидов, бора, теллура(IV), сурьмы(III). Представлены примеры оптических фоторегистрирующих материалов перспективных для разработки устройств интегральной оптики, голографии, для преобразования и обработки оптических сигналов. Полученные данные могут быть использованы при разработке сенсорных материалов для детектирования паров химических соединений, в частности, паров полярных растворителей и моноциклических ароматических углеводородов. Обсуждены геометрические и электронные аспекты механизма триболоминесценции и термохромизма координационных соединений лантанидов и  $s^2$ -ионов, механизм формирования J- и H- агрегатов в  $\beta$ -дикетонатах дифторида бора в растворах и полимерных материалах.

# ФОТОФИЗИКА ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ С ГЕКСА-АЗО-ТРИФЕНИЛЕНОМ (НАТ) В ВОДЕ И ДИХЛОРМЕТАНЕ

Саломатова<sup>1</sup> В.А., Ткаченко<sup>2</sup> Н., Поздняков<sup>1</sup> И.П.,  
Плюснин<sup>1</sup> В.Ф., Лемейтяйнен<sup>2</sup> Х., Вард<sup>3</sup> М.

<sup>1</sup>Институт химической кинетики и горения СО РАН, г. Новосибирск;

<sup>2</sup>Технологический университет, г. Тампере, Финляндия;

<sup>3</sup>Университет г. Шеффилд, Англия

*pozdneyak@kinetics.nsc.ru*

Полиядерные комплексы рутения и супрамолекулярные комплексы на их основе перспективны для использования в задачах молекулярной электроники и обладают интересными сольватохромными и люминесцентными свойствами [1,2].

В данной работе методами фемтосекундной оптической спектроскопии ( $\lambda_{\text{возб}} = 410$  нм, 100 фс) и времякоррелированного счета фотонов ( $\lambda_{\text{возб}} = 480$  нм, 300 пс) были изучены первичные фотопроецессы для би- ( $\text{Na}_4[\text{Ru}_2\text{НАТ}(\text{CN})_8]$ ,  $(\text{PPN})_4[\text{Ru}_2\text{НАТ}(\text{CN})_8]$ ) и трехядерных ( $\text{Na}_6[\text{Ru}_3\text{НАТ}(\text{CN})_{12}]$ ,  $(\text{PPN})_6[\text{Ru}_3\text{НАТ}(\text{CN})_{12}]$ ) комплексных соединений двухвалентного рутения с полидентантным органическим лигандом (НАТ - гекса-аза-трифенилен,  $\text{PPN} - \text{Ph}_3\text{P}=\text{N}=\text{PPh}_3^+$ ) в водной фазе и дихлорметане.

Для всех комплексов было показано, что возбуждение в полосу переноса заряда металл-лиганд приводит к появлению промежуточного поглощения, исчезающего с двумя характерными временами: 4-40 пикосекунд и несколько наносекунд (Рис. 1). Время жизни долгоживущей компоненты хорошо соответствует данным по флуоресценции этих комплексов, полученным методом времякоррелированного счета фотонов. Эти факты позволили отнести быструю компоненту к процессам колебательной релаксации и сольватации "горячего" Франк-Кондоновского состояния комплексов, а вторую компоненту – к собственному времени жизни термализованного возбужденного состояния этих соединений.

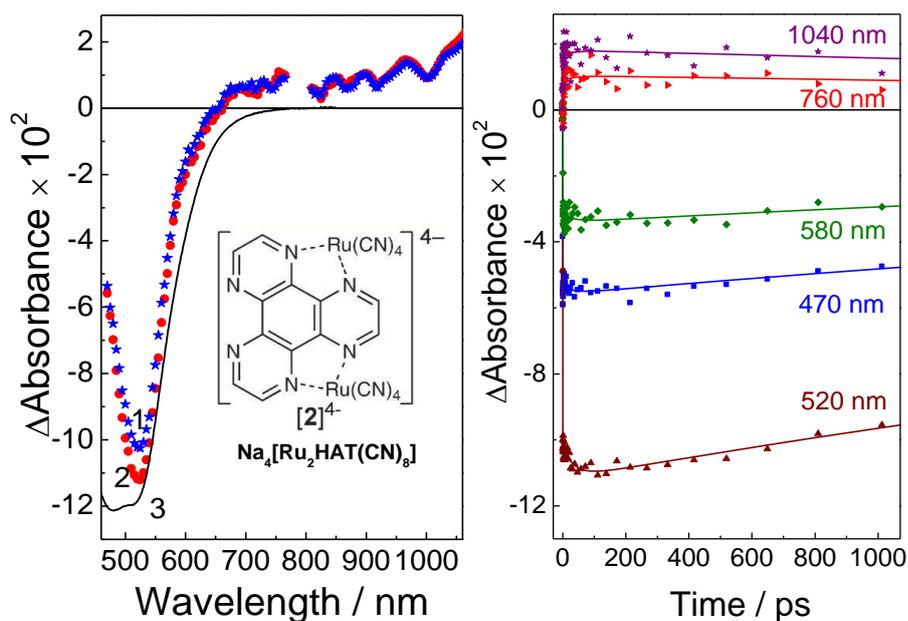


Рис. 2. Фемтосекундный фотолиз комплекса  $(\text{Na})_4\text{Ru}_2[\text{HAT}(\text{CN})_8]$  в воде. Слева – спектры промежуточного поглощения в нулевой момент времени (1) и после гибели первой компоненты со временем жизни 36 пс (2). (3) – инвертированный спектр поглощения комплекса  $(\text{Na})_4\text{Ru}_2\text{HAT}$ . Справа – кинетические кривые на характерных длинах волн (точки), гладкие кривые – наилучшая обработка по формуле  $\Delta A(\lambda, t) = A_1(\lambda)e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2(\lambda)e^{-\frac{t}{\tau_2}}$  со сверткой с инструментальной функцией.

Полученная информация будет использована в дальнейшем при изучении процессов внутримолекулярного фотоиндуцированного переноса энергии и электрона в диадных, триадных и дендримерных системах, содержащих в качестве одного из компонентов супрамолекулярной системы изученные би- и триядерные комплексы рутения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (11-03-92605-КО, 12-03-00482, 12-03-90800-мол\_рф\_нр).

1. Herrera J.-M., Ward M.D., Adams H., Pope S.J.A., Faulkner S. // Chem. Comm. - 2006. - P. 1851;
2. Ward M.D. // Dalt. Trans. - 2010. – V. 39 - P. 8851.

# ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ПОЛИЯДЕРНЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСАХ ЦИРКОНИЯ МЕТОДОМ EXAFS

Канажевский В.В., Кочубей Д.И.

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

В настоящей работе исследованы этоксид, изо-, н-пропоксид и н-бутоксид циркония в растворах исходных спиртов. В работе применены методы EXAFS и КР-спектроскопии.

В работе [1] на основании исследований изо-пропоксида циркония методами эбулио- и криоскопии сделан вывод, что основная структурная единица – это димер из атомов циркония. Последние соединены двойным лигандным мостиком. Кроме мостиковых лигандов, у каждого атома циркония по три алкоксидных лиганда и по одной координированной молекуле спирта.

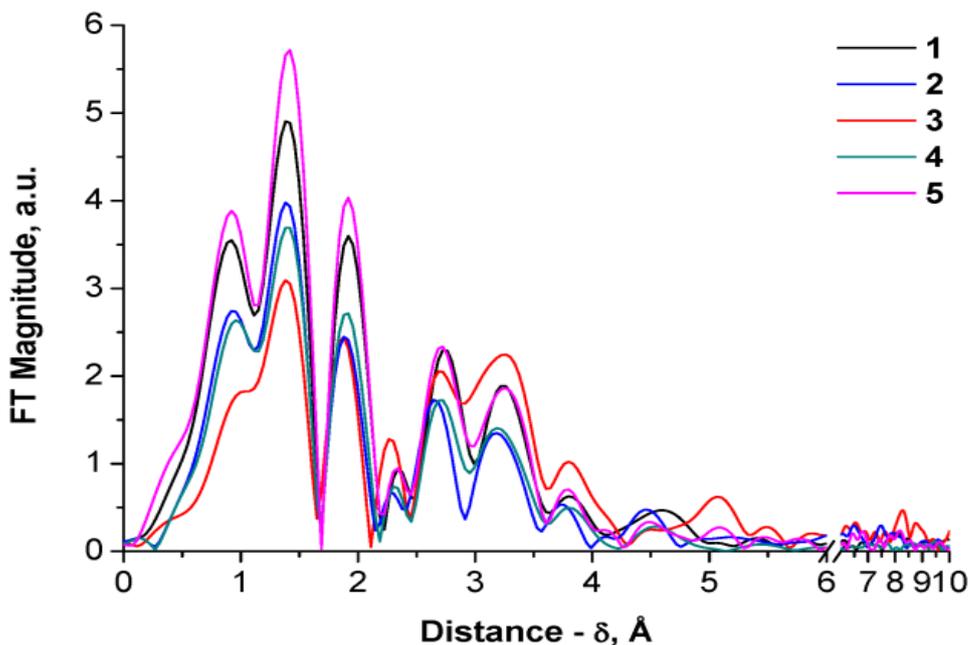
Такой же вывод был сделан в [2] на основе данных EXAFS для изо-, н-пропоксида и н-бутоксида циркония.

В работе [3] показано что, на самом деле вышеуказанные соединения растворенные в собственных спиртах имеют структуру тетрамеров.

При обработке данных EXAFS было установлено 5 расстояний Zr-Zr. Координационные числа для этих расстояний составляют от 0.1 до 1.6. Количество расстояний и координационные числа свидетельствуют, что строение комплекса в растворе сложнее димера. Основные изменения при разбавлении раствора, выражающиеся в падении интенсивности максимумов, наблюдаются в области расстояний около 5 Å.

Распределение частиц по размерам, построенное на основании данных малоуглового рассеяния для тех же растворов, демонстрирует ярко выраженный основной максимум в области 29.8 Å, а также ряд побочных максимумов.

На основе данных EXAFS и моделирования строения комплекса в растворах н-бутоксида циркония в исходном спирте методом молекулярной механики. Было установлено, что данным EXAFS соответствует частица, состоящая из шести тетрамеров. Частица, наблюдающаяся в разбавленных растворах,



Fourier-transforms of EXAFS data of zirconium n-propoxide with concentration of 0.3 ZrO<sub>2</sub> g/ml in nPrOH solution (1), [0.1 ZrO<sub>2</sub> g/ml] in iPrOH solution above the sediment (2), [0.1 ZrO<sub>2</sub> g/ml] in iPrOH sediment (3), 0.1 ZrO<sub>2</sub> g/ml in nPrOH solution (4) and 0.1 ZrO<sub>2</sub> g/ml in nBuOH solution (5)

представляет собой сольватированный секстет тетрамеров размером около 30 Å.

В данном докладе показано что растворы этоксида, н- и изопророксидов циркония в в собственных спиртах имеют структуры аналогичные структуре раствора н-бутоксид циркония в бутиловом спирте (рис.1). Однако растворение этих комплексов в других спиртах может менять их структуру вплоть до замещения лигандов. Также приводятся данные о существовании устойчивой сольватной оболочки в таких растворах.

1. Bradley D.C., Mehrotra R.C., Gaur D.P. Metal Alkoxides. – L.: Academic Press, 1978.

2. Reinohl U., Ertel T.S., Horner W. et al. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. – 1998. – **102**. – P. 144 – 147.

3. V.V. Kanazhevskii, V.P. Shmachkova, N.S. Kotsarenko et al., J. Struc. Chem., 2006. – **47**, No. 3. – p. 468

# ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИБОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ГЛИЦЕРИНА В УСЛОВИЯХ БЕЗЫЗНОСНОГО ТРЕНИЯ

Кужаров А.С., Кужаров А.А.

*Донской государственный технический университет,*

*г. Ростов-на-Дону*

*akuzharov@donstu.ru*

Водно- или спиртоглицериновые среды обеспечивают при трении медных сплавов по стали уникальные триботехнические характеристики трибосопряжения: коэффициент трения на уровне гидродинамического трения при формально граничном его характере и практически безызносное функционирование в установившемся режиме. Такое необычное поведение трибосистемы «медный сплав-глицерин-сталь» обусловлено самоорганизацией при трении, в механизме реализации которой решающая роль принадлежит комплексу физико-химических процессов, в том числе и запрещенных по термодинамическим соображениям трибохимических реакций с участием материалов трущихся тел и смазочной среды. Понятно, что в тех случаях, когда трение реализуется на воздухе, то и компоненты газовой фазы принимают участие в ходе и механизмах трибохимических превращений. В настоящей работе представлен комплекс исследований состава и строения продуктов таких превращений и их участия в формировании наноструктуры поверхностных слоев, обеспечивающих безызносное трение. В результате выполненных, в том числе и спектральных исследований установлено, что основными направлениями трибохимических превращений глицерина в паре трения медный сплав-сталь являются трибоокисление в последовательных и параллельных реакциях глицерина до соответствующих, в том числе и непредельных, альдегидов, кетонов, кислот и оксикислот с последующим их взаимодействием и образованием координационных соединений с металлами трущихся тел и прежде всего с медью и железом. Накопление металлосодержащих продуктов в смазке до критических концентраций запускает реакции трибовосстановления комплексов с выделением металла на поверхности трения. Возникают химические концентрационные автоколебания, колебания размеров трущихся тел и коэффициента трения - трибосистема переходит в режим безызносности.

# ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ.

Троицкий С.Ю., Федотов М.А., Кривенцов В.В.  
*Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of  
Russian Academy of Sciences, BIC  
tsy@catalysis.nsk.su*

Проведено комплексное исследование процессов формирования, состава и структуры полиядерных гидроксокомплексов (ПГК) Pd(II), Pt(II) и Ru(III) физико-химическими методами.

Дано обоснование применения физико-химических методов исследований. В качестве основных методов исследования в работе были использованы:

- Спектроскопия ЯМР на ядрах  $^{17}\text{O}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{133}\text{Cs}$  и  $^{195}\text{Pt}$ .
- Потенциометрия.
- Спектрофотометрия.
- Измерение оптической плотности растворов на фиксированной частоте.
- Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей (SAXS).
- Протяженная тонкая структура рентгеновского поглощения (EXAFS).
- Рентгеноструктурный анализ (РФА и РРА).

Структура ПГК Pd(II), Ru(III) и Pt(II) в растворах установлена с помощью одновременного применения к одним и тем же объектам методов EXAFS, РРА ЯМР.

Найдено, что олигомеризация соединений металлов платиновой группы, различающихся строением исходных комплексов, лабильностью и степенью окисления центрального атома, протекает по сходным механизмам. Ключевой стадией механизма формирования полимерных цепей ПГК является образование одиночных кислородных мостиковых связей между атомами металлов. Предложена модель описания процесса олигомеризации, в соответствии с которой масса (число атомов металла) полиядерных гидроксокомплексов находится в прямой зависимости от ступенчатых констант акватации центрального атома.

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СОСТАВА ПОЧВ КРАСНОДАРСКОГО КРАЯ МЕТОДОМ ЭПР СПЕКТРОСКОПИИ

Болотин С.Н., Волынкин В.А., Вивдич А.А.

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар*

*vva@chem.kubsu.ru*

Была определена радикальная активность ряда образцов почв Краснодарского края методом ЭПР спектроскопии и установлены корреляции между их происхождением, функциональными характеристиками и количественным содержанием гуминовых веществ.

В ходе работы были сняты ЭПР спектры образцов почв, взятых на разных горизонтах и различной глубине с участка рисовой оросительной системы ЭСП «Красное» Красноармейского района, целинного участка, расположенного в непосредственной близости с рисовой системой, а также почвы рисовой оросительной системы ООО «Зерновая компания «Полтавская» Красноармейского района.

Концентрация парамагнитных центров в образцах определялась методом сравнения относительных интенсивностей сигналов образца и эталона (ТЭМПОЛ). Абсолютная ошибка определения концентрации составляет 10-20%.

На основании полученных данных было выявлено, что среди партии образцов почв рисовой оросительной системы ООО «Зерновая компания «Полтавская», наибольшее содержание свободных радикалов обнаружено у образцов, взятых с глубины 0-20 см и 20-40 см с рисовой аллювиальной луговой насыщенной малогумусной легкоглинистой погребенной почвы. Это свидетельствует, о том, что именно этот тип почвы наиболее пригоден для дальнейшего посева.

В партии образцов почв ЭСП «Красное» Красноармейского района и целинного участка наибольший отклик дает образец, отобранный с глубины 40-60 см с целинного участка. Область, в которой происходило бессменное возделывание риса с 1937 года с внесением только минеральных удобрений, сигнал был наименьшим, а в одном из образцов, он отсутствовал вовсе.

Сравнение образцов партии ООО «Полтавская» по горизонтам и глубинам разрезов показало, что независимо от глубины отбора пробы, содержание свободных радикалов было наибольшим в рисовой аллювиальной, луговой, насыщенной малогумусной части. Наименьшим сигналом отличаются почвы, отобранные с выщелоченного слабогумусного, легкоглинистого участка почвы.

Содержание свободных радикалов в погребенных почвах значительно выше, чем на аллювиальных глинах и суглинках. Установлено, что глубина отбора проб не сильно влияет на результат, гораздо важнее тип горизонта. Концентрация парамагнитных центров уменьшается по профилю исследованных почв, что свидетельствует о более высокой устойчивости молекул в минеральных горизонтах по сравнению с гуминовыми кислотами органогенных горизонтов.

Процессы гумификации растительных остатков в подзолистой почве протекает более интенсивно, что способствует образованию агрессивных гумусовых кислот, обогащенных кислородосодержащими функциональными группами с высоким содержанием ароматических фрагментов.

Сравнение всех образцов между собой по горизонтам показало, что и в первой, и во второй партии наибольший сигнал наблюдается на пахотном горизонте. Таким образом, распашка почвы значительно влияет на содержание в ней гуминовых веществ.

1. Е.Д. Лодыгин, В.А. Безносиков. Структурно-функциональные характеристики высокомолекулярных соединений по данным ЯМР  $^{13}\text{C}$  и ЭПР спектроскопии. // Журнал прикладной химии, 2006, т. 79, №9, с. 1494-1500.

2. В.К. Бахнов « Почвообразование, взгляд в прошлое и настоящее» 2002 г.

3. Л.А. Воробьева «Химический анализ почв» 1998г.

# МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ И КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ САМОАССОЦИИИ МОЛЕКУЛ ГЛИЦИРРИЗИНОВОЙ КИСЛОТЫ.

Борисенко<sup>1</sup> С.Н., Лекарь<sup>1</sup> А.В., Милов<sup>2</sup> А.А., Бичеров<sup>1</sup> А.А.,  
Ботова<sup>1</sup> О.Ю., Борисенко<sup>1</sup> Н.И.

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

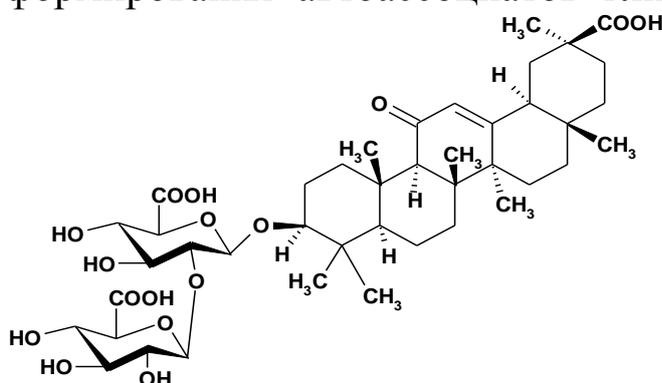
Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону;

<sup>2</sup> Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону

boni@ipoc.rsu.ru

В настоящее время активно создаются лекарственные субстанции на основе известных базовых физиологически активных компонентов (фармаконов) и глицирризиновой кислоты (ГК) [1,2]. Обнаружено значительное количество примеров усиления действия ряда фармаконов в комплексах с ГК [3,4], что позволяет уменьшить эффективные дозы лекарственных препаратов в 100 - 200 раз. Изучение механизмов и процессов образования супрамолекулярных комплексов по типу «гость-хозяин», где сапонин, в качестве молекулы-«хозяина», может образовывать в гидрофильной среде эндолипофильную полость для молекулы-«гостя» [5,6], особенно важно для установления фундаментальных связей структура – свойства.

В данном докладе метод масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением использован для изучения процессов формирования автоассоциатов глицирризиновой кислоты (ГК).



Данные масс-спектрометрии доказывают наличие димеров и тримеров ГК для образцов 0.2 %-ного раствора моноаммониевой соли глицирризиновой кислоты при pH 5.5 и pH 2. Полученные данные согласуются с квантово-химическими расчетами

самоассоциатов глицирризиновой кислоты. Квантово-химическими расчетами показано, что для глицирризиновой кислоты возможно образование кластеров общего вида  $X_n$  со значением  $n$  от 1 до  $n=6$ . При этом, как по данным масс-спектрометрии, так и по результатам квантово-химических расчетов, наибольшей стабильностью обладают кластеры, построенные по принципу «голова-хвост». Данные масс-спектрометрии показывают, что в ассоциате ГК, состоящем из двух молекул, присутствует полость, достаточная для включения соразмерных молекул-гостей.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 11-03-12141-офи-м-2011, гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ НШ-927.2012.3, МК-4425.2011 и гос. задания ВУЗам на 2012 год (проект 3.5193.2011).

1. Толстикова Г.А., Балтина Л.А., Шульц Э.Э. Покровский А.Г. Глицирризиновая кислота // Биоорганическая химия. 1997. Т. 23, №9. С. 691-703.

2. Толстикова Т.Г., Толстикова А.Г., Толстикова Г.А. На пути к низкодозным лекарствам // Вестник Российской академии наук. 2007. Т. 77, № 10. С. 867-874.

3. Стоник В.А., Толстикова Г.А. Природные соединения и создание отечественных лекарственных препаратов // Вестник Российской академии наук. 2008. Т. 78, № 8. С. 675–682.

4. Толстикова Т.Г., Сорокина И.В., Брызгалов А.О., Лифшиц Г.И., Хвостов М.В. Использование подхода комплексообразования с глицирризиновой кислотой для создания новых кардиотропных средств // Биомедицина. 2006. №4. С. 115-117.

5. Vögtle F., Weber E. Multidentate acyclic neutral ligands and their complexation // *Angewandte Chemie Int. Ed.* 1979. Vol. 18, N 10. P. 753–776.

6. Weber E., Vögtle F. Classification and nomenclature of coronands, cryptands, podands, and of their complexes // *Inorg. Chim. Acta.* 1980. Vol. 45, N 2. P.65-67.

# ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ С ДИКАРБОНОВЫМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ И ИХ ПРОИЗВОДНЫМИ

Пикула А.А.

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар  
tonya\_\_85@mail.ru*

Получение люминесцирующих в видимой области спектра комплексных соединений лантаноидов с органическими лигандами привлекает к себе значительный интерес благодаря их использованию в системах отображения информации и энергосберегающих технологиях [1]. Интенсивность люминесценции координационных соединений лантаноидов зависит от степени поглощения энергии (электрической или электромагнитной) органической частью комплекса и ее передачи иону лантаноида. Таким образом, поиск наиболее перспективных люминесцирующих соединений лантаноидов сводится к подбору свойств лигандов, способных поглощать и передавать энергию на ион лантаноида.

Ранее, моими коллегами и мной был получен ряд соединений лантаноидов с производными бензойной кислоты и 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислотой, обладающие интенсивной люминесценцией и рекомендованных в качестве перспективных люминесцентных материалов[2,3]. Целью моей работы является поиск новых люминесцирующих комплексных соединений лантаноидов с различными производными дикарбоновых ароматических кислот.

Поэтому, в качестве объектов исследования мною были выбраны производные простейшей дикарбоновой ароматической кислоты (фталевой кислоты): 2-ацетилбензойная, 2-аминокарбонилбензойная, 2,4- , 3,4- , 3,5-пиридиндикарбоновые кислоты. Были получены координационные соединения  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  с выбранными лигандами.

Спектры люминесценции исследуемых координационных соединений с самарием и диспрозием зарегистрировать не удалось, что вероятно связано со слабым переносом энергии с аниона лиганда на излучающие уровни данных катионов, а также более

низкой вероятностью излучающих переходов ионов диспрозия и самария.

Для определения длины волны возбуждения люминесценции, мною были записаны спектры возбуждения люминесценции, из которых установлено, что полученные соединения лантаноидов наиболее интенсивно люминесцируют при возбуждении излучением с длиной волны 290 Нм.

У синтезированных соединений с тербием(III) и европием(III) наблюдается люминесценция, характерная для соответствующего иона лантаноида, при этом люминесценция органического лиганда отсутствует, что говорит о хорошем перераспределении энергии на ион лантаноида. Интенсивность люминесценции увеличивается в ряду: 3,5-пиридиндикарбоновая кислота - 2,4-пиридиндикарбоновая кислота - о-фталевая кислота - 3,4-пиридиндикарбоновая кислота - 2-аминокарбонилбензойная кислота - 2-ацетилбензойная кислота.

Можно сделать вывод, что в исследуемых соединениях на интенсивность люминесценции влияет несколько факторов:

- Стерический (образованием более жесткого узла с наименьшим расстоянием между донорными атомами лиганда и ионом лантаноида),

- Наличие и расположение в составе молекулы лиганда гетероатома (атомы азота или кислорода, которые могут участвовать в координации молекулы лиганда относительно иона лантаноида).

Наибольшую интенсивность люминесценции имеют комплексные соединения с 2-ацетилбензойной кислотой, что делает их перспективными люминесцентными материалами.

1. Каткова М.А. Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов / М.А. Каткова, А.Г. Витухновский, М.Н. Бочкарев // Успехи химии. - 2005. - Т. 74. - № 12. - С. 1193-1215.

2. Колечко Д.В. Синтез и спектральные свойства комплексных соединений лантаноидов с [2-(аминокарбонил)фенокси]уксусной кислотой / Д.В. Колечко, Ф.А. Колоколов, И.Е. Михайлов, Г.А. Душенко // Известия ВУЗов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. - 2008.- № 6. - С. 55-58.

3. Новые люминесцентные комплексные соединения лантаноидов с 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислотой / Д.В.Колечко [ и др. ] // ДАН.- 2011.- Т. 441.- №6.- С. 762-766.

# НОВЫЙ БИЯДЕРНЫЙ КОМПЛЕКС ОКСОВАНАДИЯ(IV) С МОСТИКОВЫМИ СУЛЬФОГРУППАМИ: ЭПР И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Ефимов Н.Н., Бажина Е.С., Александров Г.Г., Еременко И.Л.,  
Новоторцев В.М., Минин В.В.

*Институт общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва  
nnefimov@narod.ru, evgenia-vo@mail.ru*

Дизайн и синтез соединений на основе солей переходных металлов и органических лигандов представляет огромный интерес в связи с их необычными структурными особенностями и возможностью применения в качестве катализаторов, биоактивных агентов, модельных систем в магнетохимии и материаловедении. В настоящей работе представлены исследования электронного строения нового комплекса оксованадия (IV) с 4,4'-ди-трет-бутил-2,2'-дипиридиллом (dtb-bpy) (**1**) с применением магнетохимии и спектроскопии ЭПР.

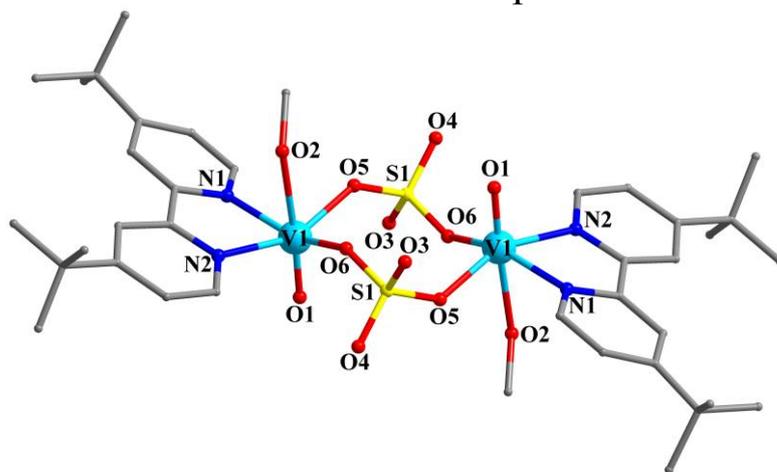


Рис. 1. Строение молекулы комплекса  
 $[(VO)_2(\mu_2-SO_4)_2(dtb-bpy-\kappa^2N,N')_2(MeOH-\kappa O)_2] \cdot 4MeOH$  (**1**).

Соединение **1** является центросимметричным биядерным комплексом, состоящим из двух моноядерных фрагментов  $\{VO(dt b-bpy-\kappa^2N,N')(CH_3OH-\kappa O)\}$ , связанных двумя  $\mu_2$ -мостиковыми сульфат-анионами. Каждый атом ванадия находится в искаженно октаэдрическом окружении двух атомов N и четырех атомов O донорных лигандов (рис. 1).

Результаты магнетохимических исследований поликристаллического образца соединения **1** свидетельствуют о слабом антиферромагнитном взаимодействии ( $J = -14.8 \text{ cm}^{-1}$ ). Спектр ЭПР поликристаллического образца соединения **1** состоит из одиночной симметричной линии ( $g = 1.9753$ ).

Спектр **1** в растворе этанола при комнатной температуре (RT) разрешается на 8 компонент СТС от магнитного взаимодействия спина неспаренного электрона с одним ядром ванадия ( $I_V = 7/2$ ), что свидетельствует о диссоциации биядерной молекулы в EtOH и образовании моноядерных частиц.

Спектр ЭПР комплекса **1** в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (RT) состоит из пятнадцати линий. При замораживании раствора (100 К) в «половинном» магнитном поле регистрируется хорошо разрешенная группа линий, отвечающая «запрещенным» переходам  $\Delta m_s = \pm 2$  (рис. 2). Это свидетельствует об образовании «димеров», в которых парамагнитные центры связаны спин-спиновым обменным взаимодействием.

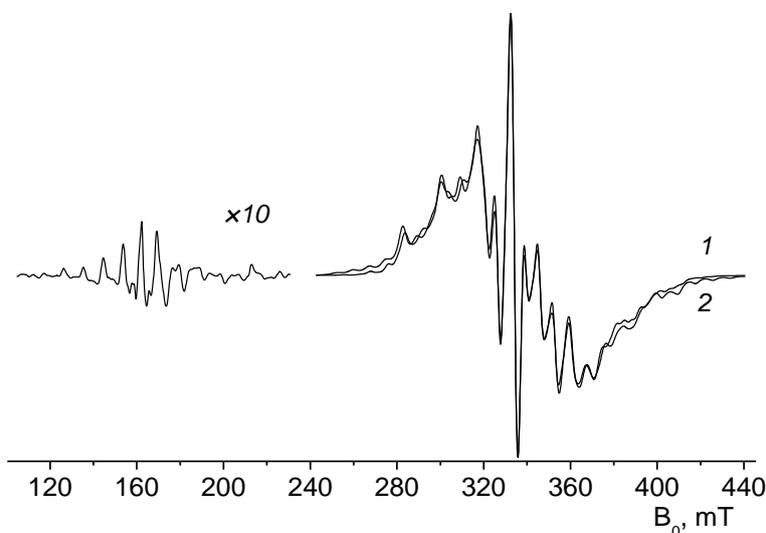


Рис. 2. Спектр ЭПР соединения **1** в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при  $T = 100 \text{ K}$  ( $1$  – эксперимент,  $2$  – расчет). Параметры СГ для «димера»:  $g_{\parallel} = 1.9260$ ;  $g_{\perp} = 1.9872$ ;  $A = 152.5$ ,  $B = 58.3 (\times 10^{-4} \text{ cm}^{-1})$ ;  $D = 0.0243 \text{ cm}^{-1}$ ,  $R = 3.55 \text{ \AA}$ ,  $\xi = 69.4$ . Параметры СГ для «мономера»:  $g_{\parallel} = 1.9426$ ;  $g_{\perp} = 1.9758$ ;  $A = 161.9$ ,  $B = 55.3 (\times 10^{-4} \text{ cm}^{-1})$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (11-03-12109), Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (НШ-2357.2012.3), Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК-14.740.11.0363) и Российской академии наук.

# ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Войцеховская С.А., Соколов М.Е.

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

Ферромагнитные наноразмерные частицы имеют широкий спектр применения - от направленного лечения рака и системы доставки лекарств до систем магнитной записи и хранения информации, в новых постоянных магнитах, в системах магнитного охлаждения, в качестве магнитных сенсоров. Такие приложения требуют производства монодисперсных наночастиц с хорошо контролируемым размером, составом и магнитными свойствами [1].

Нами было изучено влияние соотношения кобальта и полимерной матрицы на размерные характеристики образующихся наночастиц кобальта.

Наночастицы кобальта получали термолизом  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  в среде толуола в присутствии сополимера этилметакрилата (ЭМА) с акриловой кислотой (АК), соотношение мономеров 100:1, 50:1 и 10:1 соответственно. При этом были получены серии растворов, содержащих разное количество вводимого при синтезе  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ : 20,5 масс.% Со, 34,0 масс.% Со, 43,5 масс.% Со и 50,7 масс.% Со.

Полученные нанокompозитные полимерные материалы были исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Размер образующихся при термолизе наночастиц кобальта составляет 5-9 нм.

Было проведено исследование локального атомного строения наночастиц кобальта в нанокompозитном полимерном материале методом рентгеновской спектроскопии поглощения EXAFS. Установлено, что наночастицы кобальта имеют структуру «металлическое ядро - оксидная оболочка», а вариации оксидной и металлической составляющей определяются количеством карбоксильных групп в цепи полимера, а также количеством вводимого при синтезе наночастиц кобальта (таблица 1).

Таблица 1. Состав наночастиц кобальта

Концентрация Co, введенного в полимерную матрицу, масс. %	Отношение металлического Co и CoO	
	Сополимер 1:10	Сополимер 1:100
20,5	0:100	-
34,0	30:70	15:85
43,5	22:78	50:50
50,7	24:76	50:50

Методом ферромагнитного резонанса (ФМР) были изучены закономерности изменения эффективной намагниченности серий полученных пленочных полимерных нанокомпозитных материалов. Эффективная намагниченность образцов зависит от концентрации вводимого при синтезе кобальта, концентрации наночастиц в полимерной матрице, среднего размера наночастиц, от количества карбоксильных групп в цепи полимера. Увеличение эффективной намагниченности в образцах с ростом концентрации наночастиц носит нелинейный характер. Это можно объяснить структурной перестройкой нанокомпозитного магнитного материала и его переходом при концентрациях 20,00 - 40,00 мас.% из парамагнитного состояния в ферромагнитное.

Для исследования термической стабильности образцов нанокомпозитных кобальтсодержащих материалов был проведен их отжиг в вакуумной трубчатой печи. Обнаружено, что полученные материалы обладают термической стабильностью до 250°C. При температуре выше 300°C происходит термическое разложение полимерной матрицы и окисление наночастиц кобальта кислородом карбоксильных и сложноэфирных групп полимера до Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. При достижении температуры 500°C и выше происходит сплавление наночастиц смешанного оксида кобальта, что свидетельствует о понижении его температуры плавления.

1. Victoria S. Coker, Neil D. Telling, Gerrit van der Laan, Richard A.D. Patrick, Carolyn I. Pearce, Elke Arenholz, Floriana Tuna, Richard E.P. Winpenny, Jonathan R. Lloyd. // ACSNANO. – 2009. - V. 3. - № 7. – P. 1922 - 1928.

# СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА БИСХЕЛАТОВ АЗОМЕТИНОВЫХ ЛИГАНДОВ 2-N-ТОЗИЛАМИНО- БЕНЗАЛЬДЕГИДА И АМИНОХИНОЛИНОВ

Чесноков<sup>1</sup> В.В., Бурлов<sup>1</sup> А.С., Лысенко<sup>2</sup> К.А., Кискин<sup>3</sup> М.А.,  
Власенко<sup>4</sup> В.Г., Васильченко<sup>1</sup> И.С., Кузьменко<sup>1</sup> Т.А.,  
Бородкин<sup>1</sup> Г.С., Ураев<sup>2</sup> А.И., Лифинцева<sup>5</sup> Т.А., Гарновский<sup>1</sup> Д.А.

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

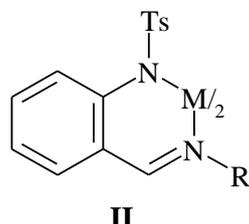
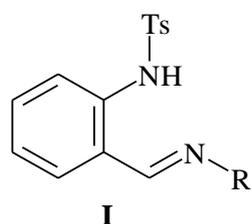
<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений  
им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва;

<sup>3</sup>Институт общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва;

<sup>4</sup>НИИ Физики Южного федерального университета,  
г. Ростов-на-Дону;

<sup>5</sup>Педагогический институт ЮФУ, г. Ростов-на-Дону  
anatoly.burlov@yandex.ru

Среди металлокомплексов ациклических азометиновых лигандов важное место занимают хелаты с координационным узлом  $MN_4$ . Нами были синтезированы азометины **I** и металлокомплексы **II** на их основе.



- а) 3-хинолил
- б) 4-(4,6-диметилхинолил)
- в) 6-хинолил
- г) 8-хинолил
- д) 1-изохинолил

M = Cu, Ni, Co, Zn, Cd

Строение азометинов **I** изучено методами ИК-, <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии, структура соединения **Ia** установлена методом РСА (Рис. 1).

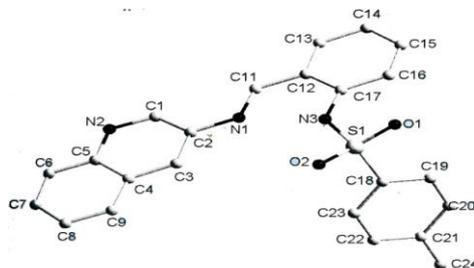


Рис. 1. Структура лиганда Ia.

На основе азометинов **I** получены комплексы **II**. С азометином **Id** комплексы получить не удалось. Согласно данным элементного анализа, ИК- и  $^1\text{H}$  ЯМР- спектроскопии (для комплексов цинка и кадмия) комплексы **II** имеют состав  $\text{ML}_2$ . Строение комплексов **IIg** ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$ ) установлено методом РСА (Рис. 2, 3).

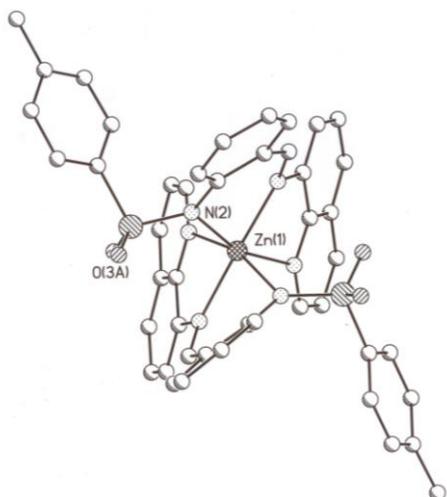


Рис. 2. Структура комплекса **IIg** ( $\text{M} = \text{Zn}$ )

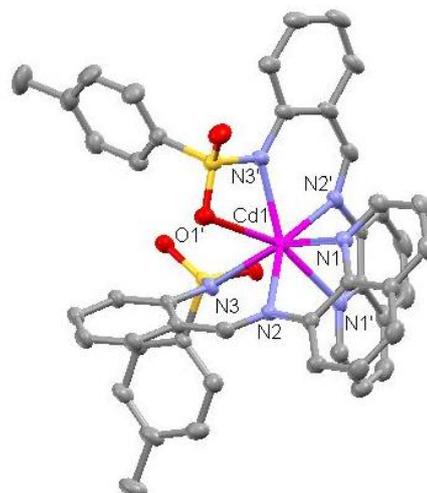


Рис. 3. Структура комплекса **IIg** ( $\text{M} = \text{Cd}$ )

Комплексы **IIg** ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$ ) имеют октаэдрическое строение с реализацией  $\text{MN}_6$  координационного узла за счет участия в металлосвязывании атомов азота 8-аминохинолинового заместителя. Комплексы **IIa-v** имеют состав  $\text{ML}_2$  без участия в координации атома азота хинолинового фрагмента.

Проведены оптимизация атомной структуры и расчет УФ-спектров азометинов **I** методом функционала плотности B3LYP/6-31G(d) с использованием программного комплекса Gaussian03. Параметры рассчитанных УФ спектров **I** оказались в хорошем соответствии с экспериментальными данными.

Все ИК и  $^1\text{H}$  ЯМР эксперименты выполнены на оборудовании ЦКП «Молекулярная спектроскопия».

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 11-03-00475 а, 11-03-00434 а, 12-03-462 а), Президента РФ (НШ-924.2012.3, гранты МК-170.2011.3).

# ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ Zn-Ln (Ln = Eu, Tb) КОМПЛЕКСЫ С N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Егоров Е.Н., Кискин М.А., Козюхин С.А., Ефимов Н.Н.,

Минин В.В., Сидоров А.А., Еременко И.Л.

*Институт общей и неорганической химии*

*им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва*

*enegorov@mail.ru*

Гетерометаллические комплексные соединения на основе редкоземельных элементов, в которых ионы лантаноида и переходного металла связаны мостиковыми лигандами, являются уникальными соединениями для получения фотолюминесцентных материалов (люминесцентные сенсоры, органические светоизлучающие диоды и др.) [1, 2].

Нами получены новые трехъядерные Zn-Ln гетерометаллические комплексы с моно- и полидентатными N-донорными лигандами — 2,3-лутидином (lut) и 4,4'-бипиридином (bpy):  $[(lut)_2Zn_2Ln(\mu_2, \eta^2-OOCR)_2](\mu_2-OOCR)_4(NO_3)]$  (Ln = Eu (**1**), Tb (**2**)) и  $[(bpy)Zn_2Ln(\mu_2, \eta^2-OOCR)_2](\mu_2-OOCR)_4(NO_3)]_n$  (Ln = Eu (**3**), Tb (**4**)); (RCOO<sup>-</sup> — анион 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензойной кислоты).

Согласно данным РСА в молекулах комплексов **1** и **2** атомы лантаноида связаны с атомами цинка мостиковыми карбоксилатными анионами, а атомы цинка достраивают свое окружение координацией атома азота молекулы lut (рис. 1 а).

Полимерные комплексы **3** и **4**, как и соединения **1** и **2**, состоят из линейных трехъядерных фрагментов {Zn-Ln-Zn}, связанных мостиковым лигандом в полимерную архитектуру. В трехъядерном фрагменте {Zn-Ln-Zn} атомы Zn<sup>II</sup> и Ln<sup>III</sup> связаны мостиковыми карбоксилатными анионами 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензойной кислоты.

Для синтезированных комплексов **1–4** изучены фотолюминесцентные свойства. В спектрах испускания комплексов присутствуют интенсивные полосы, относящиеся к D→F переходам ионов Eu<sup>3+</sup> и Tb<sup>3+</sup>, обуславливающие яркую красную и зеленую эмиссии соответственно (рис. 1 б).

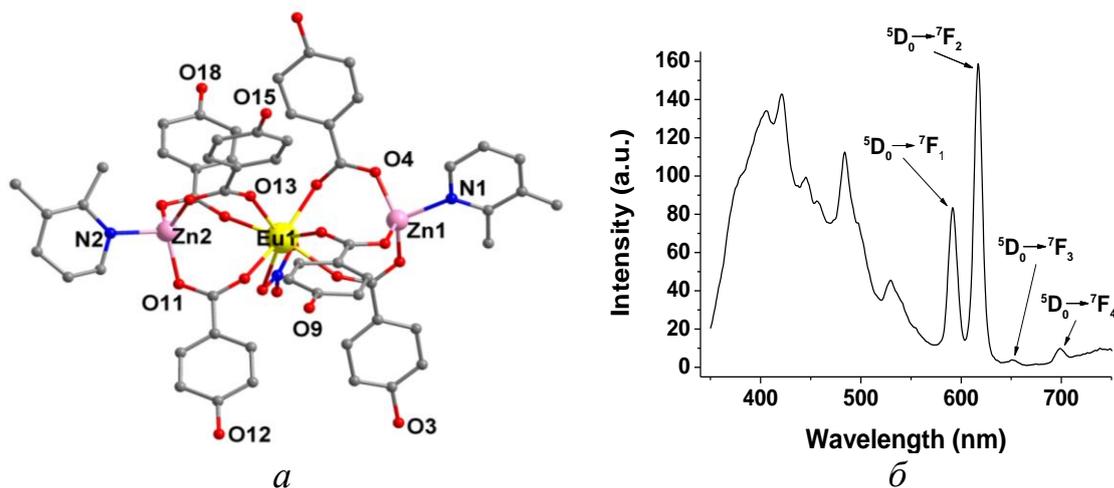


Рис. 1. Молекулярное строение комплекса **1** (а) и спектр эмиссии (б) для **1** (твердый образец, комнатная температура)

Нами также изучены влияние образования радикалов при УФ-излучении на фотолюминесцентные свойства и окислительная способность гидроксильной группы методом спектроскопии ЭПР комплекса **1**. Показано, что относительная интенсивность люминесценции уменьшается с течением времени излучения. В спектрах ЭПР ( $T = 293$  К) раствора комплекса **1** в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при добавлении  $\text{PbO}_2$  регистрируется появление сигнала, имеющего форму триплета. Наблюдаемый триплет обусловлен взаимодействием неспаренного электрона с двумя эквивалентными ядрами атомов Н фенильного кольца карбоксилатного аниона с параметрами изотропного спинового гамильтониана  $g = 2.0059$ ,  $A_H = 1.897 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК-16.740.11.0161), РФФИ (12-03-90418) и Совета по грантам при Президенте РФ (МК-1185.2011.3, НШ-2357.2012.3).

1. Yue S.-T., Wei Z.-Q., Wang N., Liu W.-J., Zhao X., Chang L.-M., Liu Y.-L., Mo H.-H., Cai Y.-P. *Inorg. Chem. Comm.* - 2011. - V. 14. - P. 1396.

2. Wei T., Zhao S., Bi W., Lü X., Hui Y., Song J., Wong W.-K., Jones R.A. *Inorg. Chem. Comm.* - 2009. - V. 12. - P. 1216.

# СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ С ЗАМЕЩЕННЫМИ В 5- М ПОЛОЖЕНИИ 8-ОКСИХИНОЛИНАМИ

Степанец<sup>1</sup> Д.О., Николаев<sup>1</sup> А.А., Колоколов<sup>1</sup> Ф.А.,  
Михайлов<sup>2</sup> И.Е., Душенко<sup>2</sup> Г.А.

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

<sup>2</sup>Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону

*dina\_elena@pochta.ru*

После ряда сообщений об инфракрасной эмиссии OLED на основе 8-гидроксихинолината эрбия, в котором это соединение было использовано в качестве эмиссионного материала, появился особенный интерес к 8-гидроксихинолиновым производным лантаноидов.

Целью нашей работы было получение и исследование люминесцентных свойств комплексных соединений лантаноидов с некоторыми замещенными в 5-м положении 8-оксихинолинами.

Синтез комплексных соединений вели по обменной реакции между аммонийной солью лиганда, полученной прибавлением аммиака к исходному веществу, и раствором нитрата металла при непрерывном перемешивании до изменения цвета раствора. Затем раствор оставляли на несколько суток до образования осадка, который выделяли и подвергали очистки.

Для определения содержания металла в синтезированных комплексных соединениях Eu(III), Er(III); Pr(III); Nd(III); Yb(III) и Gd(III) нами было проведено комплексометрическое титрование, а для определения содержания лиганда был проведен спектрофотометрический анализ. Для определения содержания воды, был проведен термический анализ.

Согласно результатам проведенных исследований комплексные соединения отвечают следующему составу:  $[Ln(H_2O)_mL_3](H_2O)_n$  ( $n = 0 - 2$ ;  $m = 0 - 3$ ).

На основании анализа полос поглощения в средней ИК области для полученных комплексных соединений можно предположить, что координация происходит по атомам азота и кислорода с образованием хелатного узла.

Для определения триплетных уровней лигандов были записаны спектры фосфоресценции комплексных соединений

гадолиния(III). По данным спектрам было определено, что триплетные уровни лигандов соответствует следующим значениям: 20326  $\text{см}^{-1}$  для 5-{[(4-метилфенил)сульфонил]метил}8-оксихинолина, 19688  $\text{см}^{-1}$  для 5-[(диаллиламино)метил]8-оксихинолина, 19106  $\text{см}^{-1}$  для 5-[(диметиламино)метил]8-оксихинолина.

Нами были записаны спектры люминесценции в видимой области для комплексных соединений европия(III), эрбия(III) и гадолиния(III). В полученных спектрах наблюдаются полосы испускания соответствующие переходам  $S_1 \rightarrow S_0$  с  $\lambda_{\text{max}} \sim 390$  нм и  $T_1 \rightarrow S_0$  с  $\lambda_{\text{max}} = 490 - 530$  нм (для гадолиния) в лигандах.

## **ПОДВИЖНОСТЬ ГОСТЕВЫХ МОЛЕКУЛ В ПОЛОСТЯХ ГОМОХИРАЛЬНОГО МЕТАЛЛО-ОРГАНИЧЕСКОГО КАРКАСА [Zn<sub>2</sub>(bdc)(L-lac)(dmf)]**

Галлямов М.Р., Мороз Н.К., Козлова С.Г.

*Институт неорганической химии СО РАН, г. Новосибирск  
oihio@yandex.ru*

Хиральные металло-органические каркасы представляют практический интерес как перспективные материалы для энантиоселективного катализа и сорбции [1,2]. Нами с привлечением методов твердотельного ЯМР были рассмотрены подвижность гостевых молекул dmf, а также сорбция хиральных изомеров 1-фенилэтанола в полостях гомохирального каркаса [Zn<sub>2</sub>(bdc)(L-lac)(dmf)] (bdc – 1,4-бензолдикарбоксилат, L-lac – левовращающий изомер лактат-иона, dmf – диметилформамид) [3].

В первом случае температурные зависимости дипольных взаимодействий ядер <sup>1</sup>H и квадрупольных взаимодействий ядер <sup>2</sup>H позволили установить наличие фазового перехода (рис. 1) при  $T_{\text{tr}} \approx 247\text{K}$  (dmf-H7) и 254K (dmf-D7), связанного с динамическим ориентационным разупорядочением молекул dmf в полостях каркаса, а также существование быстрого обмена молекулами dmf между каркасом и гостевой подсистемой в высокотемпературной фазе.

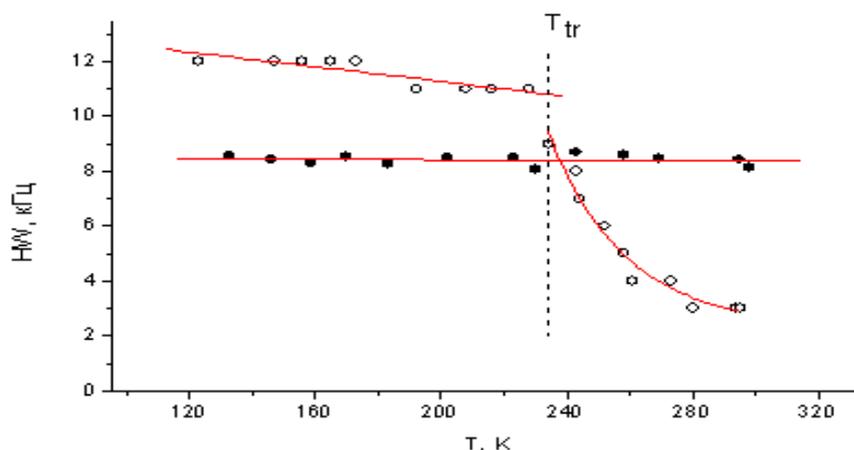


Рис.1. Температурная зависимость полуширины линии  $^1\text{H}$  ЯМР:  
 ● –каркас (bdc и L-lac), ○ – DMF-H7 .

Методами MAS-спектроскопии  $^{13}\text{C}$  ЯМР был исследован тот же каркас с гостевыми хиральными молекулами 1-фенилэтанола. Поскольку каркас обладает гомохиральной топологией полостей, то ожидается небольшая разница во взаимодействии «гость-хозяин» для разных энантиомеров 1-фенилэтанола и, соответственно, различие их химических сдвигов. Полученные спектры  $^{13}\text{C}$  ЯМР MAS (рис. 2) подтверждают это предположение и открывают возможность для исследования селективной сорбции молекул-энантиомеров гомохиральными каркасами.

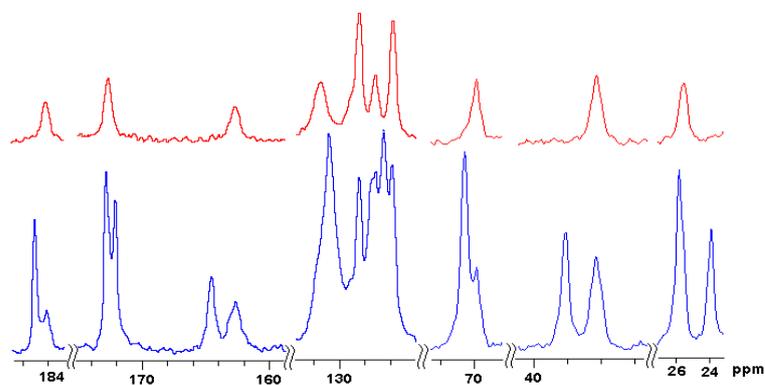


Рис.2. Сравнение фрагментов спектров  $^{13}\text{C}$  MAS, отвечающих гостевым молекулам 1-фенилэтанола. Сверху (+)-изомер, снизу рацемат.

1. Ch. Wang, M. Zheng and W. Lin // J.Phys.Chem.Lett. -2011.- V.2. - P. 1701;
2. M.Yoon, R. Srirambalaji, and K. Kim // Chem. Rev. -2012.-V.112.- P. 1196;
3. D.N. Dybtsev, et. al.// Angew. Chem. Int. Ed.- 2006. -V. 45.-P. 916.

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И  
ЛЮМИНЕСЦЕНЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА  
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЕРБИЯ (III) И  
ГАДОЛИНИЯ(III) С 3,4-ДИМЕТОКСИБЕНЗОЙНОЙ И  
3,5-ДИИЗОПРОПИЛСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТАМИ**

Назаренко М.А., Офлиди А.И., Колоколов Ф.А.

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

В настоящее время уделяется огромное внимание координационным соединениям лантаноидов с органическими лигандами, применяющимся в качестве люминофоров в различных областях науки и техники. Однако они должны обладать рядом необходимых качеств, таких как высокий выход люминесценции, термическая стабильность, долговечность, отсутствие примесей и др. Комплексные соединения, полученные классическими методами, не всегда способны удовлетворять данным требованиям. В частности, молекулы координационной воды могут оказывать негативное влияние на люминесценцию, существенно снижая ее выход. Вышеуказанные проблемы можно решить путем применения электрохимического синтеза, лишенного ряда недостатков, присущих традиционным методам.

Электрохимический анодный синтез безводных комплексных соединений тербия(III) и гадолиния (III) с 3,4-диметоксибензойной и 3,5-диизопропилсалициловой кислотами проводили по методике растворяемого анода в двухэлектродной ячейке с платиновым катодом и анодом из соответствующего лантаноида. Синтез осуществляли в инертной атмосфере с использованием обезвоженных ацетонитрильных растворов соответствующих лигандов при силе тока  $I = 12 - 20$  мА, напряжении  $U = 5-9$  В.

Согласно данным ИК спектров используемых лигандов и полученных безводных комплексных соединений установлено, что все карбоновые кислоты в комплексах находятся в депротонированной форме, так как наблюдается исчезновение полосы поглощения валентного колебания  $C=O$  связи в области  $1650-1700$   $cm^{-1}$  и появление полос поглощения, соответствующих валентным ассиметричному и симметричному колебанию

ионизированной карбоксильной группы в области  $1620-1520\text{ см}^{-1}$  и  $1420-1380\text{ см}^{-1}$  соответственно. Разница  $\Delta\nu(\text{COO}^-) = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  для всех комплексов составляет величину порядка  $150\text{ см}^{-1}$ , что говорит о бидентатной координации карбоксильной группы в полученных соединениях.

При термическом анализе комплексов не наблюдается эффектов до  $200^\circ\text{C}$ , соответствующих дегидратации. При  $t=300-600^\circ\text{C}$  наблюдаются эффекты с резкой потерей массы, которые соответствуют термоокислительной деструкции комплекса.

По данным спектров люминесценции комплексов гадолиния(III) определены энергии триплетных уровней лигандов:  $23181\text{ см}^{-1}$  для 3,4-диметоксибензойной кислоты и  $25427\text{ см}^{-1}$  для 3,5-диизопропилсалициловой кислоты. Так как условием для оптимального переноса энергии возбуждения с органического лиганда на ион лантаноида является разница  $1800-3500\text{ см}^{-1}$  между значениями энергиями триплетного уровня лиганда и резонансного уровня лантаноида, то можно сделать вывод о более интенсивной люминесценции комплекса тербия(III) с 3,4-диметоксибензойной кислотой. Анализ данных экспериментальных спектров люминесценции подтвердил данное предположение, а также было установлено, что интенсивность люминесценции электрохимически полученных комплексов в несколько раз превышает интенсивность люминесценции аналогичных соединений, полученных классическими методами химического синтеза и содержащими воду во внутренней координационной сфере.

Таким образом, нами показано, что применение метода электрохимического анодного синтеза позволяет в значительной мере упростить получение безводных люминесцирующих комплексов лантаноидов, обладающих термостабильностью, а также позволяет получать новые соединения с заданными свойствами.

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

# ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

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

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар  
tatiana\_kasat@mail.ru*

Создание новых функциональных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками, является важной задачей современной прикладной химии. В настоящее время нами ведутся работы по модернизации созданного ранее полимерного защитного покрытия на основе эпоксидных связующих и неорганических наполнителей [1].

Целью модификации является увеличение срока эксплуатации защитного материала, для чего необходимо определить и увеличить силу адгезионного связывания в системе полимерная матрица – неорганический минеральный наполнитель. Для этого проводится модификация поверхностей минеральных наполнителей, которые могли бы обеспечить максимально прочную связь молекул полимерного связующего с его поверхностью [2].

Сущность используемой нами химической модификации заключается в обработке поверхностей наполнителей веществами, способными к химическому взаимодействию с реакционно-способными группами, расположенными на поверхности неорганического наполнителя.

Одним из аппретирующих веществ, имеющих функциональные группы, способные взаимодействовать с эпоксидной основой, является  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилан. Аминогруппа, имеющаяся в его структуре, может вступать в реакцию полимеризации с эпоксидными группами матрицы. Нами были подобраны условия, при которых на поверхности минерального наполнителя, такого как микрослюда, закрепляется максимально возможное количество аппретирующего вещества. Для исключения возможности адсорбции  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана, слюда, после взаимодействия с аппретом, промывалась в аппарате Сокслета

в течение 18 часов толуолом, вследствие чего можно считать, что на поверхности наполнителя не осталось химически не закрепленного  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана. Определение количества привитого аппарата определялось обратным титрованием с 0,1 М HCl и составило 1,3 ммоль/г.

Для определения межмолекулярных взаимодействий между полимерной матрицей и минеральным наполнителем, были записаны ЯМР-спектры твердотельных образцов на ядрах  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$ . Запись проводилась на ЯМР-спектрометре JEOL Delta ECA-400, спектры приведены на рисунке.

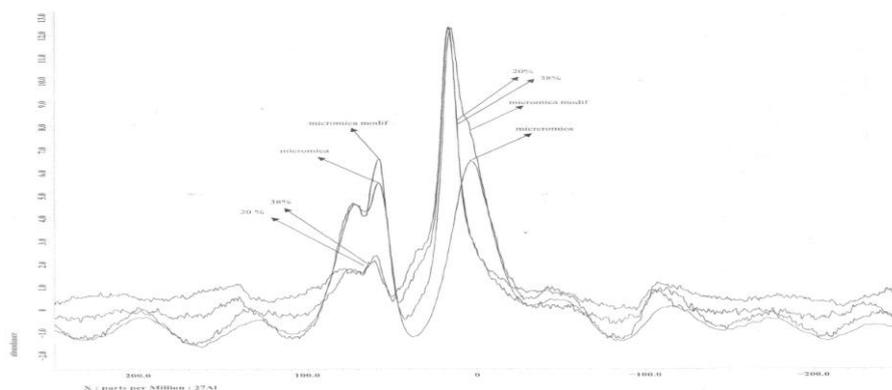


Рис.1 - ЯМР-спектры на ядрах  $^{27}\text{Al}$  микрослюды, модифицированной микрослюды, композиционного материала

Так из спектров для ядер  $^{27}\text{Al}$  видно, что при введении наполнителя в эпоксидную матрицу наблюдается заметное сужение пика  $^{27}\text{Al}$  в октаэдрическом окружении, а также его смещение от 3 до 17 ppm относительно TMSR. Следует также отметить, что интенсивность пиков  $^{27}\text{Al}$  в тетраэдрическом окружении значительно снизилась, по сравнению со спектром слюды в чистом виде. На спектре модифицированной микрослюды отчетливо видно уширение пика  $^{27}\text{Al}$  в октаэдрическом окружении.

Работа выполнена по ГРАНТ РФФИ №11-03-96507-р-юг-ц

1. Буков Н.Н., Левашов А.С., Горохов, Мнацаканова Е.Ю. Патент 2394058 РФ, 2010

2. Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю., Сердан А.А. Химия привитых поверхностных соединений / под ред. Г.В. Лисичкина. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 592 с.

# СРАВНЕНИЕ ЭПР-СПЕКТРОВ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ МАГГЕМИТА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МИКРОЭМУЛЬСИЙ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Сыроватка Ю.А., Буков Н.Н.

*Кубанский Государственный Университет, г.Краснодар*

*турррууу@mail.ru*

В настоящее время крайне актуальны работы, связанные с получением нетоксичных магнитных наночастиц, которые могут быть использованы в биомедицинских целях. Маггемит для человеческого организма практически безвреден [1] и может быть применен для различных целей – для целевой доставки терапевтических агентов, лечение рака с помощью гипертермии.

Синтез частиц маггемита, который представляет собой  $\gamma$ -форму оксида железа (III), проводился двумя методами. Электрохимический синтез проводился с помощью стальных электродов (марка стали СТ 20), расположенных на расстоянии 1,5 см. Электрохимическая ячейка содержит раствор тетрабутиламмония бромид с концентрацией 0,1 моль/л, с добавлением воды порядка 2%. Далее проводится выделение частиц центрифугированием с последующей сушкой [2].

Метод микроэмульсий заключается в образовании частиц маггемита в результате двух реакций. Взаимодействие щавеливокислого железа с концентрированным раствором аммиака в среде гептана и стабилизатора. В качестве стабилизатора используется тетрабутиламмония бромид. Промежуточным продуктом является гидроксид железа (III), который потом промывается спиртово-водным раствором. А при 800 °С переходит в оксид железа (III).

Были сняты ЭПР-спектры образцов на приборе JES FA 300. На рис. 1 представлен спектр наночастиц маггемита, полученных электрохимическим методом,  $g$ -фактор составляет 2,065. На рис. 2 ЭПР-спектр частиц маггемита полученных методом микроэмульсий,  $g$ -фактор так же равен 2,065. Частицы маггемита полученные этими способами парамагнитны.

На рис. 3 приведен ЭПР-спектр промежуточного продукта метода микроэмульсий гидроксида железа (III). Величина  $g$ -

фактора равна 2,26, что свидетельствует о ферромагнитных свойствах вещества.

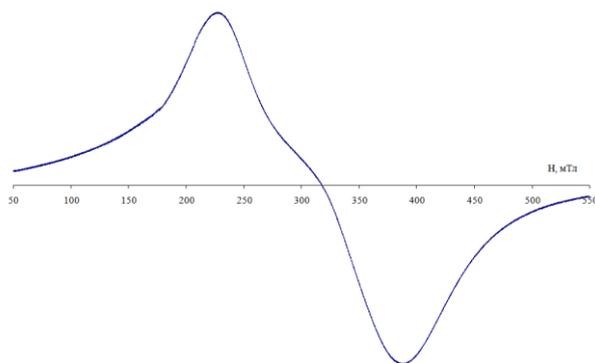


Рис. 1. ЭПР-спектр порошка маггемита, полученного электрохимическим методом.

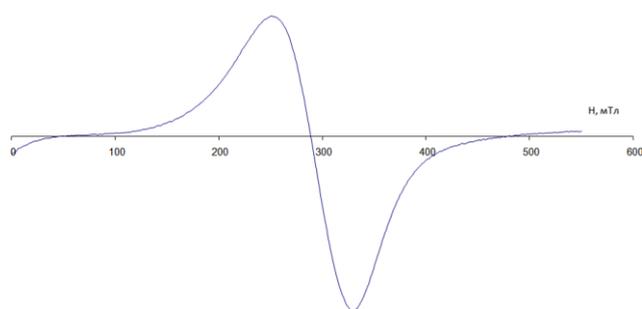


Рис. 2. ЭПР-спектр порошка маггемита, полученного методом микроэмульсий.

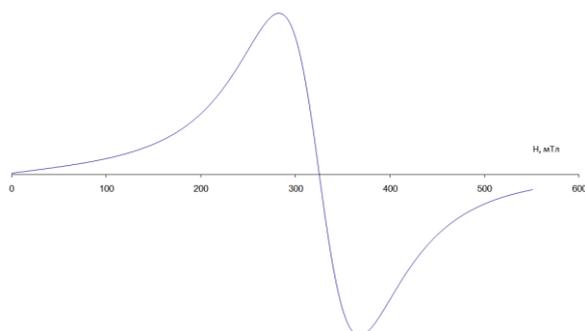


Рис. 3. ЭПР-спектр порошка гидроксида железа (III).

1. Петрова О. Альтернативная энергетика и экология. №1, 2007, С. 119-120.

2. Болотин С.Н., Фролов В.Ю., Мызина Ю.А., Волынкин В.А. Синтез и исследование магнитных свойств нанопорошкового  $\gamma$ -оксида железа (III) // Доклады X международного семинара, посвященного магнитному резонансу (спектроскопия, томография и экология) / Ростов-на-Дону, 2010, с.204.

# HIGH FREQUENCY DETERMINING OF DIFFUSION JUMPS OF WATER MOLECULES AND PROTON EXCHANGE BY $^1\text{H}$ NMR DATA

Sabylinskii<sup>1</sup> A.V., Moroz<sup>2</sup> N.K., Kolesnikov<sup>2</sup> A.S., Gabuda<sup>2</sup> S.P.

<sup>1</sup>*Shuhov University of Technology, Belgorod;*

<sup>2</sup>*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Novosibirsk  
sabilins@mail.ru; gabuda@niic.nsc.ru*

NMR spectroscopy is one of the main methods of studying the dynamic properties of porous materials. The most accurate measurement of frequencies of the diffusion mobility are based on the analysis of data on the spin relaxation times of nuclei and their temperature dependences. The main difficulty with this method is the anisotropy of the spin Hamiltonian. In the study of polycrystalline and glassy materials this fact often leads to erroneous conclusions about the presence of the correlation frequency spectra for the systems which *a priori* are known to be characterized by a single value of frequency hopping. More definite conclusions about the frequency correlation of diffusion can be obtained by NMR spectroscopy on single crystals. In this report are presented the results of a study of translational diffusion of water molecules in samples of fibrous zeolite natrolite,  $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (orthorhombic, space group *Fdd2*,  $a=18,30$ ;  $b=18,63$ ;  $c=6,60$  Å;  $Z=8$ ). The alumino-silicate framework of the nanoporous crystal is built by 3-D linking of the tetrahedra (Al, Si) $\text{O}_4$  with channels parallel to the axis along which are zigzag chains of Na ions and molecules of  $\text{H}_2\text{O}$ .

According to the analysis of the  $^1\text{H}$  NMR spectra of single-crystal samples at temperatures 370-480 K, the correlation rate of diffusion of water molecules within of the range 5.9 - 34.5 kHz, and measured the activation barriers of diffusion of  $\text{H}_2\text{O}$  molecules ranging from 15 to 43 kcal/mol. For proton exchange, the measured values of correlation frequencies vary from 0.6 to 0.9 kHz. The dynamics of water molecules is found to be dependent of the filling of nano pores and of structural channels. The effect may be related to the influence of the quantum confinement in non-rigid framework of the zeolite.

# СИНТЕЗ НОВЫХ 8-ГИДРОКСИХИНОЛИНОВЫХ ЛИГАНДНЫХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ 1,3- ТРОПОЛОНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

Колодина<sup>1,2</sup> А.А., Артющкина<sup>2</sup> Ю.М., Саяпин<sup>1</sup> Ю.А.,  
Душенко<sup>1</sup> Г.А., Михайлов<sup>1</sup> И.Е., Минкин<sup>1,3</sup> В.И.

<sup>1</sup>Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону;

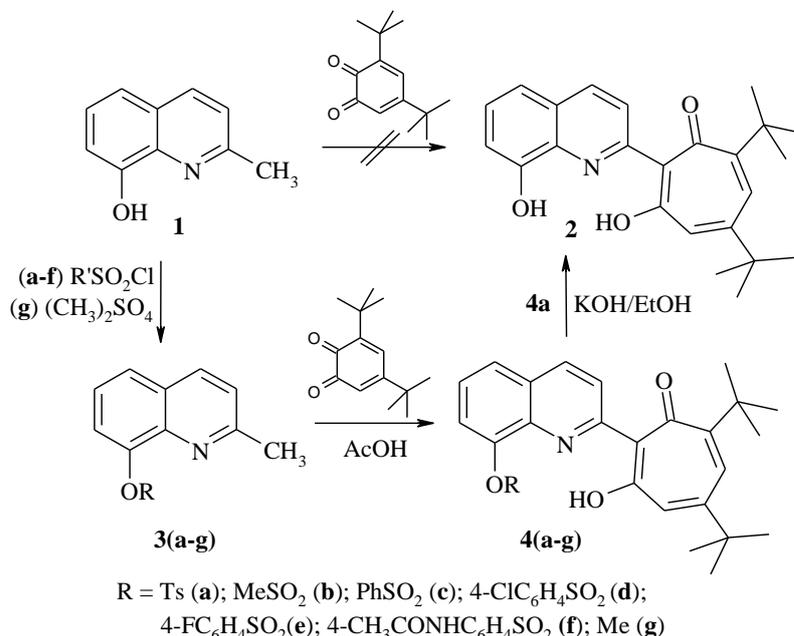
<sup>2</sup>Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону;

<sup>3</sup>НИИ физической и органической химии ЮФУ,  
г. Ростов-на-Дону,

lexandra@inbox.ru, minkin@ipoc.rsu.ru

Металлокомплексы на основе 8-гидроксихинолина широко используются в качестве электролюминесцентных материалов в органических светоизлучающих диодах (OLEDs) [1]. Для поиска новых электролюминесцентных материалов было решено ввести в 8-оксихинолиновый фрагмент, хорошо зарекомендовавший себя в известных электролюминофорах,  $\beta$ -трополоновый заместитель.

Схема 1



Однако описанная нами ранее [2] кислотно-катализируемая конденсация 1,2-бензохинона с различными производными 2-метилхинолина с образованием 1,3-трополонового цикла во втором положении оказалась неприменимой в случае 8-гидрокси-2-метилхинолина **1** (схема 1). Искомый 2-(8-гидроксихинолин-2-

ил)-1,3-трополон **2** удалось получить в три стадии с использованием тозильной защиты гидроксильной группы исходного хинолина **1**.

Нами была синтезирована серия производных 8-гидроксихинолина с 1,3-трополоновым фрагментом во втором положении **4a-g**. Строение полученных соединений исследовано методами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , COSY и HSQC, ИК-, УФ-спектроскопии и масс-спектрометрии. Изучены люминесцентные свойства лигандных систем **4a-g** и **2**. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  производных 2-(хинолин-2-ил)- $\beta$ -трополона **4** и **2** сигнал протона гидроксильной группы, образующего с хинолиновым атомом азота в первом положении прочную водородную связь, замыкающую шестичленный хелатный цикл, наблюдается в слабопольной области 18-20 м.д. в виде синглетного пика.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (программа государственной поддержки ведущих научных школ, грант НШ-927.2012.3), а также грантов РФФИ № 11-03-00145а и 12-03-00179а.

1. Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Стариков Д.А., Михайлова О.И., Минкин В.И. // *Вестник ЮНЦ*, **6**, № 4, 32-45 (2010).

2. Саяпин Ю.А., Комиссаров В.Н., Минкин В.И., Ткачев В.В., Алдошин С.М., Шилов Г.В. // *Журнал органической химии*, **41**, № 10, 1571-1575 (2005).

## **СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСОВ $\text{SnCl}_4$ С САЛИЦИЛОИЛ(ИЗОНИКОТИНОИЛ)- ГИДРАЗОНАМИ АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ТЕМПЛАТНОЙ КОНДЕНСАЦИЕЙ.**

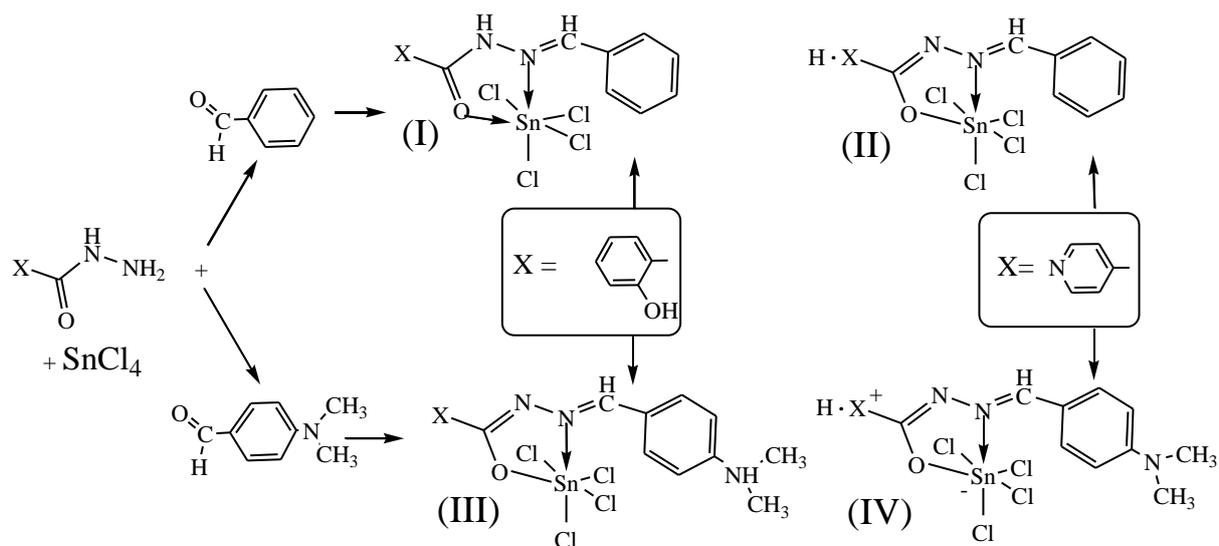
Шматкова<sup>1</sup> Н.В., Сейфуллина<sup>1</sup> И.И., Мазепа<sup>2</sup> А.В.

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

<sup>2</sup>*Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН, Одесса  
nshmatkova@ukr.net*

С учетом установленной противомикробной, противоопухолевой и противовоспалительной активности олова (IV) практический интерес приобретает синтез и исследование комплексов  $\text{SnCl}_4$  с салицилоил и изоникотиноилгидразонами,

которые обладают широким спектром биологической активности. В плане модифицирования метода их синтеза интерес представляет темплатный конденсация (схема), позволяющая конструировать данные комплексы из гидразидов и альдегидов и не требующая предварительного синтеза гидразонов. С учетом возможности загрязнения конечного продукта как избытком одного из реагентов, так и комплексами с гидразидами, для установления строения полученных соединений возрастает роль спектральных методов.



Методом ИК и ПМР спектроскопии установлено, что в системе «гидразиды –  $\text{SnCl}_4$  – альдегид –  $\text{CH}_3\text{CN}$ » образуются комплексы с гидразонами (I-IV) с координационным узлом  $\text{SnCl}_4\text{ON}$  и бидентатной ( $\text{O}_{(\text{C}=\text{O})} - \text{N}_{(\text{CH}=\text{N})}$ ) – комплекс (I) или  $\text{O}_{(\text{C}=\text{O})} - \text{N}_{(\text{CH}=\text{N})}$  (II-IV) координацией лиганда. Установлено, что координация лигандов в енольной форме является следствием присутствия вакантного атома азота в гидразидном ( $\text{N}_{\text{py}}$ ) или альдегидном ( $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) фрагментах их молекул. За счет их протонирования происходит компенсация отрицательного заряда образующегося в этом случае на узле  $\text{SnCl}_4\text{ON}$ . В случае одновременного присутствия атомов ( $\text{N}_{\text{py}}$ ) и ( $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) протонируется ( $\text{HN}^+_{\text{py}}$ ).

Комплекс I относится к хелатным, а II-IV – к внутрикомплексным. В масс-спектрах I присутствуют пики ионов с  $m/z$   $36[\text{HCl}]^+$ ,  $225[\text{SnCl}_3]^+$  и соответствующего гидразона  $239[\text{M}-1]^+$ , а в II-IV –  $36[\text{HCl}]^+$  и комплексных частиц с  $[\text{SnCl}_3(\text{M}-1)]^+$ , где [M] – гидразон. Среди оловосодержащих частиц наибольшей интенсивностью обладает пик для изотопа олова  $^{120}\text{Sn}$ .

# СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(III) С БЕТА-ЛАКТАМНЫМИ АНТИБИОТИКАМИ ПО ДАННЫМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ И КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

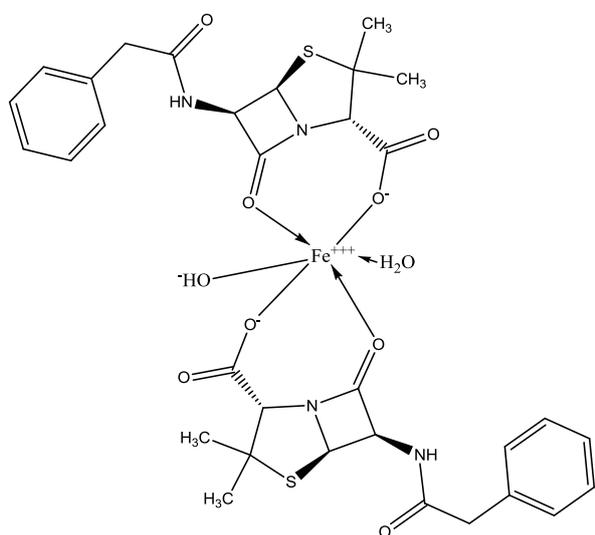
Алексеев В.Г., Голубева М.В.

*Тверской государственный университет, г. Тверь*

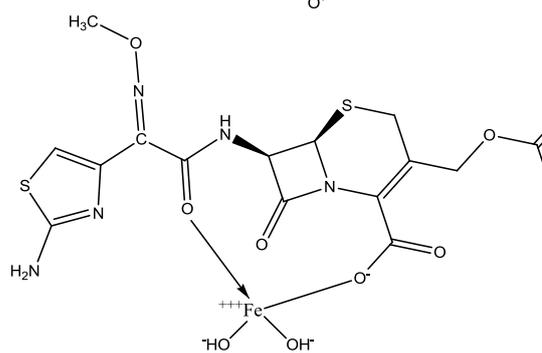
*vg\_alekseev@rambler.ru*

В твердом виде выделены и исследованы комплексные соединения железа (III) с анионами типичных бета-лактамовых антибиотиков: бензилпенициллина ( $Bzp^-$ ), оксациллина ( $Oxa^-$ ), цефазолина ( $Czl^-$ ), цефотаксима ( $Cxm^-$ ) и цефтриаксона ( $Ctx^{2-}$ ). Комплексы получены в виде осадков при взаимодействии хлорида железа (III) и натриевых солей антибиотиков в мольном соотношении 1:4 в среде ацетатного буферного раствора. Состав комплексов:  $FeOH(Bzp)_2 \cdot 3H_2O$ ,  $FeOH(Oxa)_2 \cdot 3H_2O$ ,  $FeOH(Czl)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $Fe(OH)_2Cxm \cdot H_2O$ ,  $FeOH(Ctx) \cdot 2H_2O$  – установлен по результатам элементного анализа, (CHNS-анализатор Perkin Elmer 2400 Series II), синхронного термического анализа (Netzsch STA 449 F3 Jupiter), СФ определения Fe(III) в виде сульфосалицилатного комплекса. Методом аргентометрического титрования было показано, что хлор в образцах присутствует в следовых количествах и, таким образом, не входит в состав комплексов. Исследование полученных образцов методом ИК спектроскопии (Bruker Equinox 55) показало смещение полос поглощения функциональных групп антибиотиков: карбоксилатной, бета-лактамовой, амидной – что можно рассматривать как свидетельство образования координационных связей анионов антибиотиков с железом. Вероятные структурные формулы комплексов были получены в результате компьютерного моделирования, путем минимизации энергии комплекса последовательно методами молекулярной механики (в силовом поле MMFF94) и квантовой механики (полуэмпирический метод NDDO, параметрическая модель PM6). Использовали программу ChemBio3D Ultra 12.0.2 с подключенной программой MOPAC 2009. Полученные структурные формулы представлены на рисунках. Выводы о

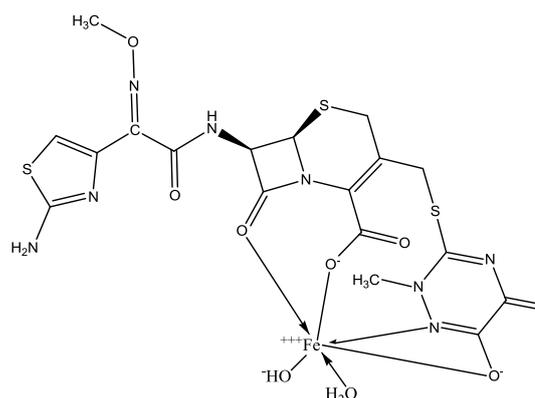
координации сделаны на основе расчета межъядерных расстояний из предположения, что расстояние около 0,2 нм, соответствующее длине ковалентной связи, может быть интерпретировано как образование донорно-акцепторной связи.



$\text{FeH}_2\text{O}(\text{OH})(\text{Vzp})_2$ ,  
аналогичная координация  
в комплексах  $\text{FeH}_2\text{O}(\text{OH})(\text{Oxa})_2$   
и  $\text{FeH}_2\text{O}(\text{OH})(\text{Czl})_2$



$\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cxm}$



$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})\text{Ctx}\cdot$

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы», проект НК 595П-6.

Экспериментальная часть работы выполнена на приборах ЦКП химико-технологического факультета Тверского государственного университета и испытательного центра ФГУП «ВНИИСВ» (Тверь).

# ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ ОРТО-ИНДОТИОФЕНОЛОВ – НОВЫЕ БИДЕНТАНТНЫЕ ХЕЛАТИРУЮЩИЕ ЛИГАНДЫ

Колодина<sup>1,2</sup> А.А., Лесин<sup>2</sup> А.В.

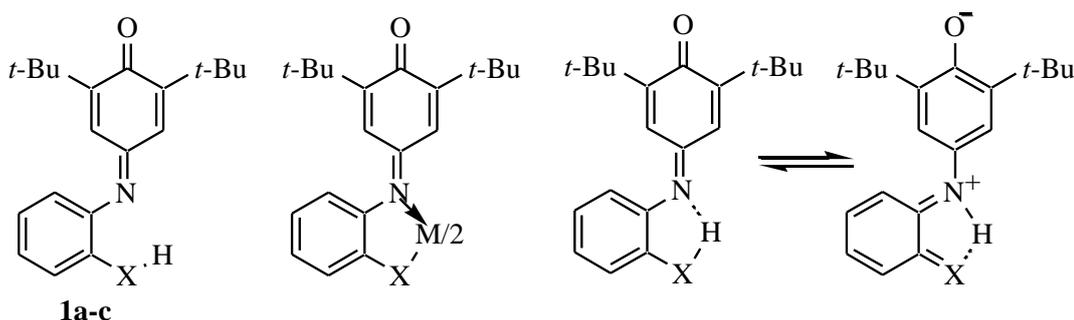
<sup>1</sup>Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону;

<sup>2</sup>Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону

lexandra@inbox.ru, lesin@sfedu.ru

На кафедре ХП и ВМС ЮФУ в предыдущее десятилетие были получены и активно изучались *орто*-замещенные *N*-арилхинонимины [1-3]. Данный класс соединений включает *орто*-индофенолы **1a**, *орто*-индоанилины **1b** и *орто*-индотиофенолы **1c**. Полученные соединения **1a-c** представляют собой бидентантные лиганды, а также неклассические бензоидно-хиноидные таутомерные системы с 1,4(1,8)топологией сигматропных X→N сдвигов протона (схема 1) [4].

Схема 1



**1a-c**

**1a:** X = O; **1b:** X = NSO<sub>2</sub>Ph, NSO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph; **1c:** X = S; Me = Zn, Cd

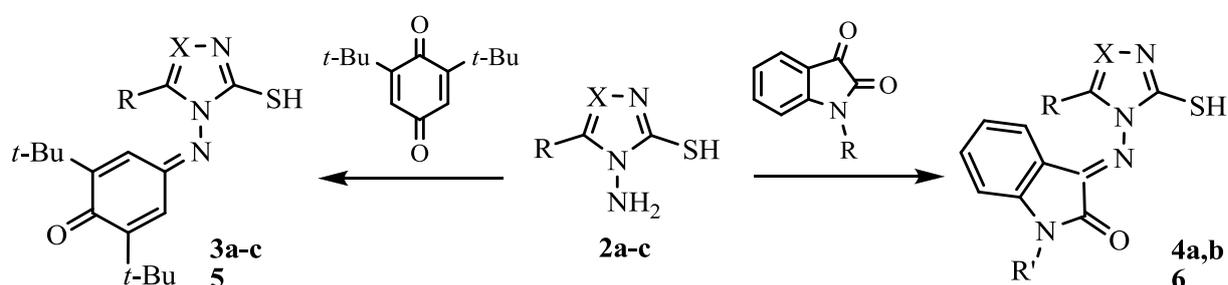
Методом динамического ЯМР <sup>1</sup>H были изучены кинетические и активационные параметры вырожденной *Z,E*-изомеризации вокруг связи C=N соединений **1**, а также их аллильных, метильных, бензильных и ацетильных производных. Таким образом, была обнаружена и исследована новая реакция внутримолекулярной циклизации O(S)-метиленипроизводных *орто*-индофенолов, позволяющая аннелировать частично гидрированный азиновый цикл путем образования связи C-C на заключительной стадии гетероциклизации [1,4].

Перспективы развития обнаруженной реакции циклизации мы видели в варьировании строения фенольного фрагмента

путем замены исходного *орто*-аминотиофенола аминамеркаптогетероциклами, а также в варьировании строения иминного фрагмента.

Конденсацией аминамеркапто-1,2,4-триазолов и -имидазолов с 2,6-ди-*tert*-бутил-*пара*-хиноном и алкилизатинами были получены соответствующие хинон- и изатинимины – гетероциклические аналоги *орто*-индотиофенолов (схема 2). Полученные соединения **3-6** представляют собой новый класс бидентантных хелатирующих лигандов.

Схема 2



**2a, 3a:** R = 4-Py, X = N; **2b, 3b:** R = 3-Py, X = N; **2c, 3c:** R = 2-Fu, X = N;  
**4a:** R = 4-Py, R' = Me, X = N; **4b:** R = 4-Py, R' = CH<sub>2</sub>Ph, X = N;  
**5:** R = H, X = C; **6:** R = H, R' = CH<sub>2</sub>Ph, X = C

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (программа государственной поддержки ведущих научных школ, грант НШ-927.2012.3), а также гранта РФФИ № 11-03-00145а.

1. Олехнович Л.П., Ивахненко Е.П., Симаков В.И., Любченко С.Н., Рыскина Т.А., Захарченко С.Г., Коган В.А. // *ЖОХ*. **1990**, 60, 7, 1603-1617.

2. Олехнович Р.Я., Коробов М.С., Любченко С.Н., Сухоленко Е.С., Ниворожкин Л.Е., Олехнович Л. П., Минкин В.И. // *ЖОХ*. **1992**, 62, 4, 901-910.

3. Олехнович Л.П., Фурманова Н.Г., Любченко С.Н., Рехлова О.Ю., Лесин А.В., Симаков В.И., Ивахненко Е.П. // *Журн. структур. химии*. **1991**, 32, 4, 111-118.

4. Олехнович Л.П., Любченко С.Н., Щербаков И.Н., Курбатов С.В., Коган В.А. // *Росс. Хим. ж.* **1996**, XL, 4-5, 139-147.

# SYNTHESIS AND STRUCTURE OF BINUCLEAR MERCURY(II) GLUCONATE

Konkina<sup>1</sup> I.G., Starikova<sup>2</sup> Z.A, Murinov<sup>1</sup> Yu.I

<sup>1</sup>*Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center RAS, Ufa;*

<sup>2</sup>*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds RAS, Moscow  
irkonk@anrb.ru, star@xray.Ineos.ac.ru*

O-polydentate ligand D-gluconic acid (I) may give different versions of coordination in compounds with d-elements, it is interesting from the viewpoint of coordination chemistry. The study of mercury complexes is important for solving a number of technical problems, and in connection with matters of ecology and toxicology.

In this case complex I of mercury(II) has been prepared by the reaction of I with HgO in water. The mixture was stirred for a few h at room temperature. The absence of strong absorption band at 1700 cm<sup>-1</sup> in the IR spectrum of reaction mixture indicated that the carboxylic group is deprotonated. Colourless crystals were obtained from the filtrate. The compound was characterized by the elemental analysis, melting point, molar conductivity, IR and UV spectroscopy and the crystal structure was determined by X-ray crystallography (Fig.1). Each atom of mercury in this binuclear complex forms a five-membered chelate ring via one oxygen atom of the carboxyl group and an oxygen atom of the hydroxy group at the second carbon atom.

The values of  $\Delta(\text{vas- vs})=274 \text{ cm}^{-1}$  indicate that the carboxyl group of the ligand adopts monodentate coordination mode. It is in accordance with the results of X-ray analysis. In the UV spectrum of this complex we observed absorption bands at 235 nm (2500) and 355 nm (650), which are five times more intensive when these for Ca(II) gluconate.

The structure is a polymer that is composed of layers. The polymer layers are formed due to the fact that each carbonyl oxygen atom is coordinated by two atoms of mercury.

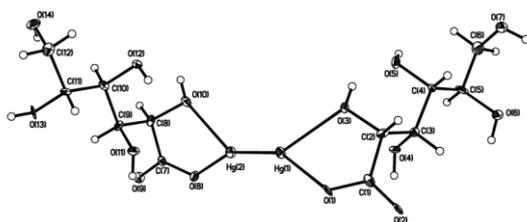


Fig.1 Structure of molecules in  $\text{Hg}_2(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  crystals, atoms are represented by thermal rotation ellipsoids (p=50%)

# СПЕКТРАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФЕРРОЦЕНОИЛГИДРАЗОН 7'-ГИДРОКСИ-3-МЕТИЛ-8'-ФОРМИЛ-3,4-ДИГИДРО-2Н- 1,3-БЕНЗОКСАЗИН-2-СПИРО-2-2Н-ХРОМЕНА И КОМПЛЕКСОВ НА ЕГО ОСНОВЕ.

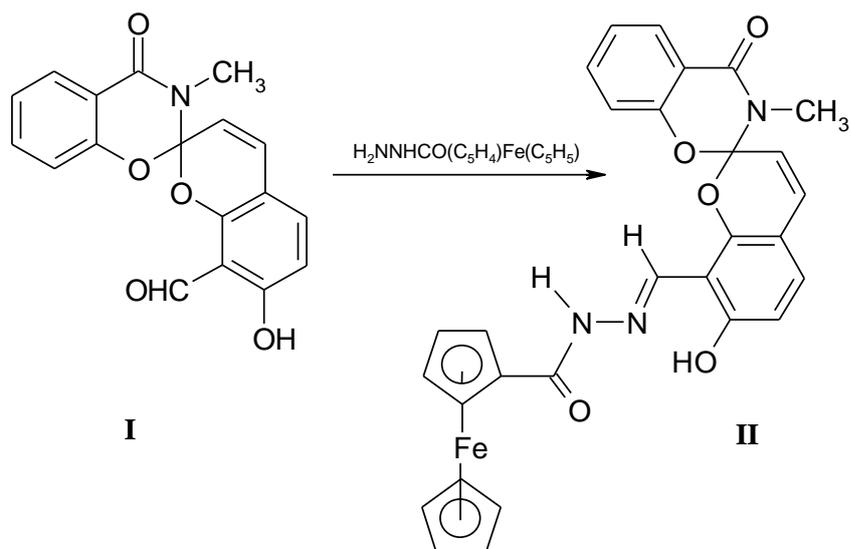
Распопова<sup>1</sup> Е.А., Морозов<sup>1</sup> А.Н., Буланов<sup>1</sup> А.О., Попов<sup>1</sup> Л.Д.,  
Щербаков<sup>1</sup> И.Н., Левченков С.И.<sup>2</sup>, Коган<sup>1</sup> В.А.

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

<sup>2</sup>Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону

*el\_ras@mail.ru*

Синтезирована новая лигандная система ферроценоилгидразон 7'-гидрокси-3-метил-8'-формил-3,4-дигидро-2Н-1,3-бензоксазин-2-спиро-2-2Н-хромена и получены комплексы цинка (II), кадмия (II) и палладия (II) на ее основе. Состав и строение соединений установлены методами ИК-, <sup>1</sup>H ЯМР- спектроскопии, а также элементного анализа и растометрии. В <sup>1</sup>H-ЯМР спектре комплекса отмечено исчезновение одного из сигналов сильнополюсных протонов, что согласуется с предположением о замещении фенольного атома кислорода спиропирановой части молекулы. Сигналы азометинового и иминового протонов претерпевают смещение в низкое поле на 0.2 м.д. и 0.7 м.д. соответственно, что согласуется с предположением об участии азометиновой группировки в координации. Для корректного отнесения низкополюсных сигналов в <sup>1</sup>H-ЯМР спектре, было получено модельное соединение, не содержащее окси-группы – ферроценоилгидразон орто-метоксибензальдегида. В <sup>1</sup>H-ЯМР спектре данного соединения сигнал иминного протона обнаружен со значением химического сдвига 11.00 м.д. (против 11.30 м.д. в исходном лиганде).



Изучена зависимость формы электронного спектра исходного лиганда в видимой области от полярности растворителя и pH раствора. Отмечено, что при  $\text{pH} > 7$  наблюдается существенный рост коэффициентов экстинкции для полос поглощения ферроценовой части, что связывается с переходом лиганда в депротонированную ионную форму.

## СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ С 1,2,4-ТРИАЗОЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

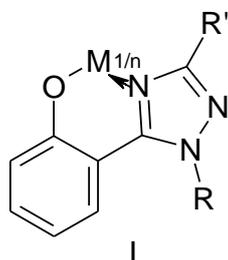
Викришук<sup>1</sup> А.Д., Попов<sup>2</sup> Л.Д., Викришук<sup>2</sup> Н.И.,  
Михайлов<sup>1</sup> И.Е., Ревинский<sup>1</sup> Ю.В., Душенко<sup>1</sup> Г.А.,  
Левченков<sup>1</sup> С.И.

<sup>1</sup>Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону,

<sup>2</sup>Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону  
*natvi2004@mail.ru*

Металлокомплексы на основе 1,2,4-триазолов привлекают к себе внимание из-за их интересных оптических и магнитных свойств [1-4]. В частности, металлокомплексы с *орто*-гидроксифенилазольными лигандами используются в качестве светоизлучающих материалов в электролюминесцентных устройствах, например, в OLEDs [5]. Нами были получены новые координационные соединения металлов на основе *орто*-

гидроксифенил-1,2,4-триазолов. Исходные гетероциклические лигандные системы были получены рециклизацией перхлоратов 4-оксо-1,3-бензоксазиния под действием гидразинов.



R = Ph, R' = Alk, CH=CHPh  
M = Cu (II), Ni (II), Co (II),  
Zn (II), Be (II), Al (III)  
n = 2,3

Строение и физико-химические свойства полученных металлохелатных комплексов были изучены с помощью ЯМР  $^1\text{H}$ , ИК-, УФ-, масс-спектрометрии, флуоресцентного анализа и магнетохимии. Найдено, что комплексы меди (II), никеля (II) и кобальта (II) являются парамагнитными и их величины эффективных магнитных моментов лежат в интервале 1,77-1,93 МБ для комплексов меди, 2,9-3,3 МБ для комплексов никеля и 5,1-5,42 МБ для комплексов кобальта и практически не изменяются при понижении температуры вплоть до 77 К, что свидетельствует о моноядерном строении полученных комплексов. Хелатный узел комплексов Ni(II) и Co(II), вероятно, имеет форму искаженного тетраэдра. Нами также обнаружено, что диамагнитные комплексы Zn(II), Be(II) и Al(III) с *орто*-гидроксифенил-1,2,4-триазольными лигандами интенсивно люминесцируют в синей области видимого спектра, что открывает перспективу использования их в качестве светоизлучающих материалов в OLEDs.

Работа выполнена при финансовой поддержке Грантов Президента РФ (НШ-927.2012.3) и РФФИ (11-03-00145а).

1. Mulhern D., Brooker S., Georls H. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. - **2006**. - P. 51;
2. Ferrer S., Haasnoot J., Roldijk. // Inorg. Chem. - **2000**. – V. 39. - P. 1859;
3. Sung K., Loe A. // J. Heterocycl. Chem. - **1992**.- V. 29.- P. 1101;
4. Lavrenova L.G., Yudina N.G. // Polyhedron.- **1995**.- 14.- P. 1333.
5. Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Стариков Д.А., Михайлова О.И., Минкин В.И. // Вестник ЮНЦ РАН. - **2010**. - Т. 6. - С. 32.

# ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ КРАУНСОДЕРЖАЩЕГО СТИРИЛБЕНЗОТИАЗОЛА С HP-β-ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ МЕТОДАМИ ЯМР

Годовиков И.А., Черникова Е.Ю., Ткаченко С.В., Гулакова Е.Н.,  
Перегудов А.С., Федорова О.А.

*Институт элементоорганических соединений  
им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва  
pr0vider@ineos.ac.ru*

Супрамолекулярные комплексы типа “хозяин-гость” краунсодержащих стирилбензотиазолов с модифицированным HP-β-циклодекстрином ввиду своей фотохимической активности в водной среде являются перспективными для построения логических молекулярных устройств (шатлов, переключателей и проч.). В связи с этим важнейшим является вопрос определения пространственной структуры как исходных соединений так и образующихся комплексов.

Современные методы 1D и 2D ЯМР спектроскопии как нельзя лучше подходят для этих целей. На рис 1. Приведен пример определения структуры исходных молекул “гостей”:

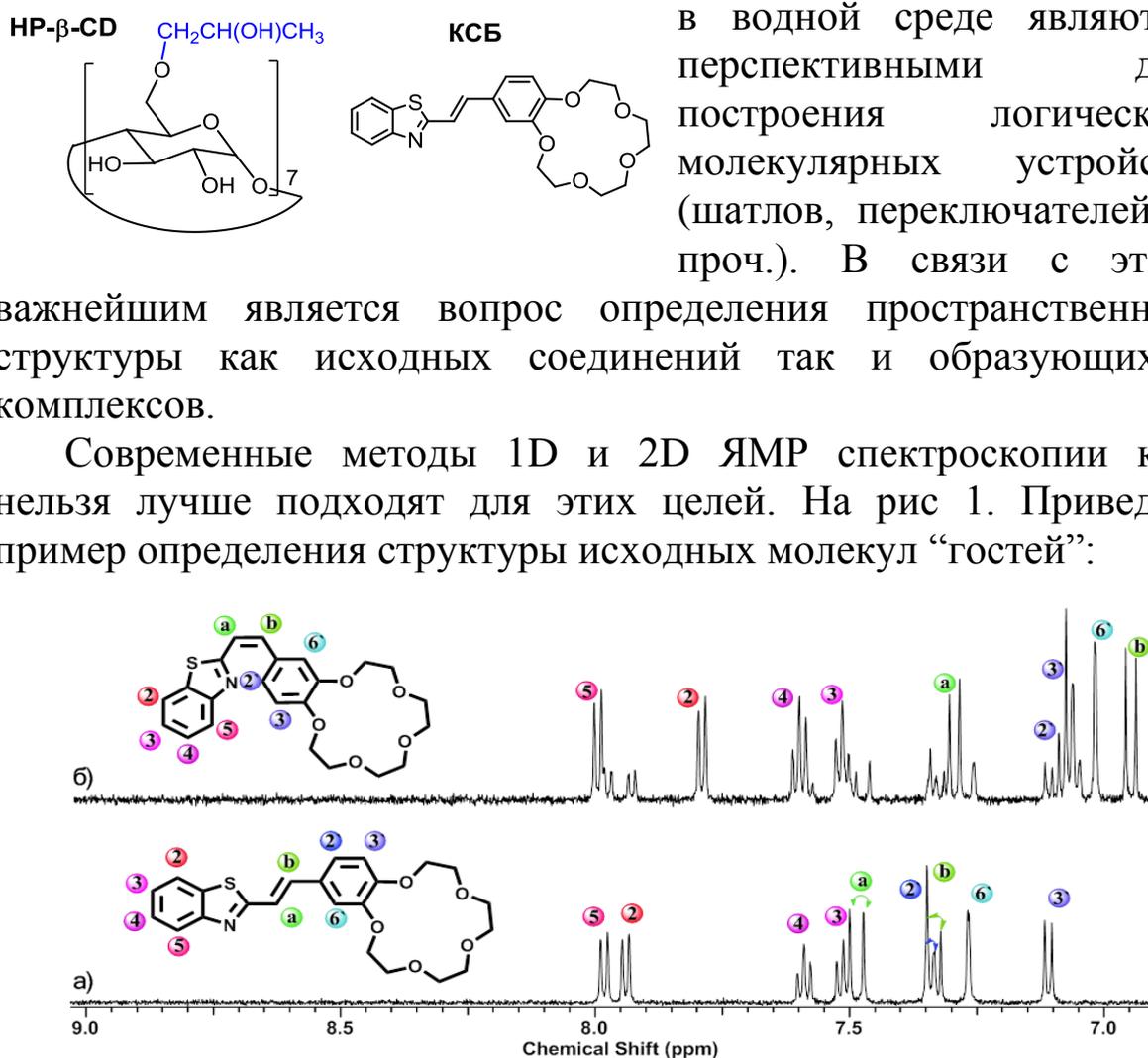


Рис.1. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H (аром. часть) в присутствии 0.01M HP-β-CD в D<sub>2</sub>O: а) транс-изомера лиганда (J<sub>ab</sub>=16Hz), б) цис-изомера лиганда (J<sub>ab</sub>=12Hz).

На основе полученных данных по значениям КССВ а также анализа мультиплетности сигналов в спектре ПМР и данных двумерных спектров НН-COSY, НН-ROESY сделано полное отнесение сигналов для каждого из изомеров (всего проанализировано более 30 разных КСБ). Аналогично можно производить контроль соотношения между ними в смесях, тем самым исследовать фотохимические реакции превращения с конформационными перестройками в молекулах.

Для определения строения образующихся комплексов лигандов с НР-β-CD были записаны двумерные спектры НН-ROSY ЯМР. В данном случае помимо низкой концентрации соотношение между фрагментами комплексов в разных частях спектра достигает 1:5000, что заметно снижает чувствительность метода.

Так анализ спектра транс-изомера лиганда в присутствии НР-β-CD позволил выявить пары пространственно связанных протонов между составными компонентами комплекса (рис. 2). Протоны НР-β-CD Н-5'', Н-3'', Н-6'' одновременно взаимодействуют с протонами Н-2, Н-3, Н-4, Н-5 ароматического ядра бензотиазольного фрагмента, протонами Н-а и Н-в двойной связи, а также протонами Н-2' ароматического ядра краун-эфирного фрагмента лиганда, что позволяет сделать вывод о пространственной структуре комплекса.

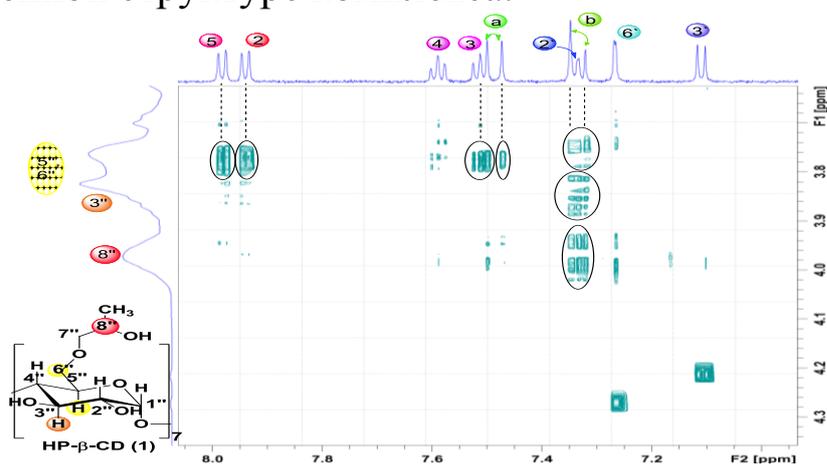


Рис. 2. НН-ROESY спектр ЯМР транс-КСБ в присутствии 0.01М НР-β-CD в D<sub>2</sub>O.

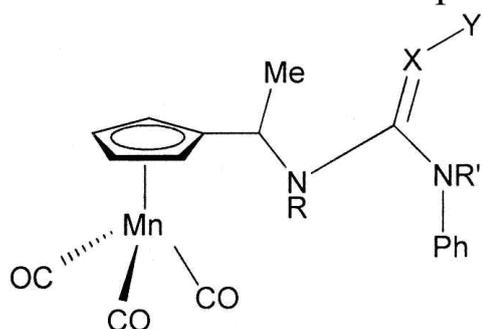
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№12-03-01021), Министерства образования и науки РФ (ГК№ 16.740.11.0446) и Президиума РАН.

# ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОЗАМЕЩЕННЫХ ЦИМАНТРЕНОВ, СОДЕРЖАЩИХ БИ- И ТРИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ.

Локшин Б.В., Езерницкая М.Г., Келбышева Е.С.,  
Борисов Ю.А., Лойм Н.М.

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

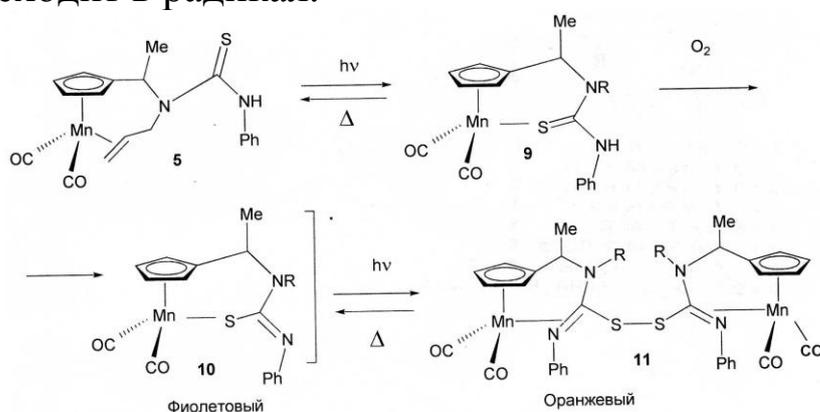
В течение ряда лет мы получали и исследовали фотохимические свойства замещенных цимантрена, в которых заместители имели фрагменты, способные к хелатообразованию. При облучении УФ светом определенной длины волны образуются стабильные дикарбонильные хелаты, претерпевающие фотохромные превращения или за счет изменения типа связывания заместителя с атомом марганца (изомеризации заместителя), или в закрытой системе за счет присоединения СО. В настоящей работе получены и исследованы фотохимические свойства монозамещенных цимантренов, содержащих в заместителе уреидные, тиоуреидные и аллильные фрагменты. В качестве методов исследования использованы методы ЯМР, UV-Vis, ИК фурье спектроскопии, а также квантово-химические расчеты методом DFT.



X = O, Y нет, R = H, R' = H	1
X = O, Y нет, R = All, R' = H	2
X = O, Y нет, R = All, R' = Dendr	3
X = S, Y нет, R = H, R' = H	4
X = S, Y нет, R = All, R' = H	5
X = S, R' нет, R = All, Y = Dendr	6
X = S, Y = Me, R = H, R' нет	7
X = S, Y = CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , R = H, R' нет	8

Фотолиз соединений **1** и **4** дает стабильные дикарбонильные хелаты малинового и оранжевого цветов ( $\lambda_{\text{max}} = 503$  нм и 440 нм соответственно). В закрытой системе в присутствии СО они обратимо термически изомеризуются в исходные трикарбонилы. Фотолиз соединения **2**, содержащего олефиновый и уреидный фрагменты приводит к образованию стабильной обратимой двух- или трехкомпонентной фотохромной системы, когда с атомом марганца координируются  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ -группа олефинового

фрагмента и С=О-группа уреидного фрагмента. В ходе дальнейшего облучения или темновой реакции эти хелаты способны обратимо изомеризоваться как друг в друга, так и в исходное трикарбонильное соединение **2**. Цвет реакционной смеси в ходе фотохимического процесса меняется с желтого на малиновый и обратно. В ходе изучения фотохимических свойств **5** был впервые выделен стабильный парамагнитный хелатный радикал **10** ( $\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ нм}$ ), что доказано спектрами ЭПР. Радикал **10** при облучении переходит в соответствующий дисульфид **11**, который в ходе темнового процесса вновь переходит в радикал.



С целью создания металлоорганических жидкокристаллических фотохромных систем впервые осуществлен синтез уреидных и тиоуреидных производных цимантрена дендритного типа с гидрофобными концевыми группами **3** и **6**. Впервые показано, что представленные дендритные цимантренильные соединения образуют фотохромные системы не только при облучении в растворе, но и в тонком слое в отсутствие растворителей, что открывает возможность их прикладного использования в дальнейшем. Таким образом, нами обнаружены новые металлоорганические обратимые фотохромные системы с широким диапазоном скорости ответа и обратной термической изомеризации, главным достоинством которых является высокая стабильность комплексов в растворах и, соответственно, многократное повторение переходов одних комплексов в другие как в результате облучения, так и в ходе термического процесса.

Работа выполнена при финансовой поддержке программ Президиума РАН П-18 и ОХ-1

# ПРИЛОЖЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ИОНОВ $Zn^{2+}$ И $Cu^{2+}$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИС(ДИПИРРИНОВ)

Дудина Н.А., Антина Е.В., Гусева Г.Б., Вьюгин А.И.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново  
nad@isc-ras.ru

В последние 10 лет активно развиваются работы по поиску флуоресцентных хемосенсоров на микроколичества ионов d-металлов, которые могут быть применены для решения аналитических задач в экологии, биологии и в промышленности.

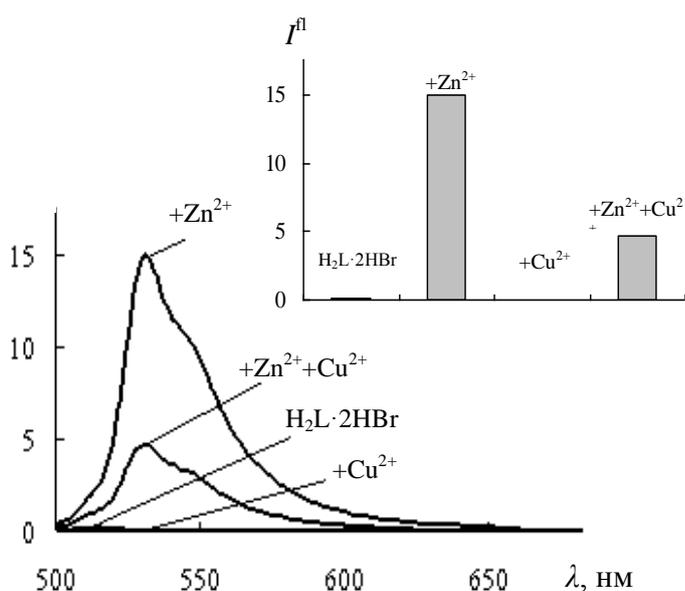
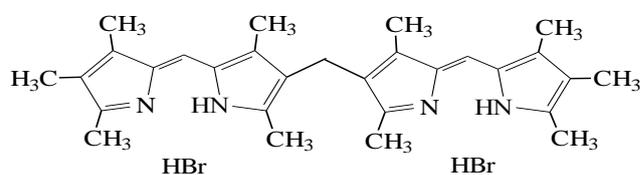


Рис. Спектры флуоресценции и диаграмма интенсивности флуоресценции (вставка) раствора  $H_2L \cdot 2HBr$  ( $c \sim 10^{-7}$  моль/л) в среде хлороформ/1-пропанол и в присутствии 10-кратного мольного избытка катионов  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  и их смеси

Открытоцепные тетрапиррольные аналоги порфиринов – 3,3'-бис(дипиррины) проявляют в растворах органических растворителей интенсивные хромофорные свойства ( $\epsilon \sim 10^5$  л/моль·см), но очень слабую флуоресценцию. В результате самосборки на катионах  $Zn^{2+}$  лиганды 3,3'-бис(дипирринов) образуют устойчивые нейтральные биядерные геликаты состава  $[Zn_2L_2]$ , которые являются сильными флуорофорами (квантовый выход в неполярных средах достигает  $\sim 1.0$ ) [1, 2].

Нами на основе бис(2,4,7,8,9-пентаметилдипирролилметен-3-ил)метана ( $H_2L \cdot 2HBr$ ) разработан новый флуоресцентный «off-on» хемосенсор для селективного определения ионов  $Zn^{2+}$  в присутствии ионов щелочных, щелочно-земельных и

большинства переходных металлов, в том числе, в присутствии катионов  $\text{Cu}^{2+}$ , с которыми, как и с цинком, 3,3'-бис(дипиррин) образует устойчивый комплекс состава  $[\text{M}_2\text{L}_2]$ .

Квантовый выход флуоресценции 3,3'-бис(дипиррина) в составе бромистоводородной соли  $\text{H}_2\text{L}\cdot 2\text{HBr}$  в различных органических растворителях не превышает 0.001, максимум полосы в спектре флуоресценции находится в диапазоне 513–517 нм. При добавлении к  $\text{H}_2\text{L}\cdot 2\text{HBr}$  ацетата цинка (до десятикратного мольного избытка) в растворе (хлороформ/1-пропанол) образуется спектрально фиксируемый комплекс  $[\text{Zn}_2\text{L}_2]$  и наблюдается почти 60-ти кратное усиление интенсивности флуоресценции с красным сдвигом максимума полосы до 531 нм ( $\lambda_{\text{ex}} = 495$  нм) в спектре испускания (рис.). В неполярных средах (циклогексан, гексан и др.) интенсивность флуоресценции увеличивается до  $\sim 185$  раз. В присутствии десятикратного мольного избытка ионов  $\text{Cu}^{2+}$  флуоресценция комплекса  $[\text{Zn}_2\text{L}_2]$  уменьшается в  $\sim 2.5$  раза (рис.). Присутствие в растворе  $[\text{Zn}_2\text{L}_2]$  солей щелочных, щелочно-земельных и большинства других переходных металлов не оказывает значительного влияния на интенсивность флуоресценции комплекса цинка.

Представленные результаты свидетельствует о том, что бис(2,4,7,8,9-пентаметилдипирролилметен-3-ил)метан может быть успешно использован в качестве чувствительного и селективного флуоресцентного “off-on” сенсора на катионы  $\text{Zn}^{2+}$ , а комплекс  $[\text{Zn}_2\text{L}_2]$  – в качестве сенсора на ионы  $\text{Cu}^{2+}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-03-97510-р\_центр\_a).

1. Berezin M.B., Antina E.V., Dudina N.A., Bushmarinov I.S., Antipin M.Yu., Antina L.A., Guseva G.B. // Mendeleev Communications. - 2011. - V. 21. - P. 168;

2. Антина Л.А., Гусева Г.Б., Антина Е.В. Тезисы докладов Второй всероссийской научной конференции «Успехи синтеза и комплексообразования». 2012. - с. 16.

# СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Zn(II) С ДИПИРРИНАМИ И АЗА-ДИПИРРИНАМИ

Березин М.Б., Дудина Н.А., Антипа Е.В., Гусева Г.Б.,  
Никонова А.Ю., Вьюгин А.И.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново  
nad@isc-ras.ru*

Актуальной задачей в области химии координационных соединений на основе дипирринов является получение новых красителей с интенсивным поглощением и флуоресценцией в широком спектральном диапазоне, включая область фототерапевтического окна (600–800 нм). Настройку практически-значимых физико-химических свойств соединений можно проводить путем химической модификации периферии и мезо-спейсерной группы дипирриновых молекул заместителями различной природы.

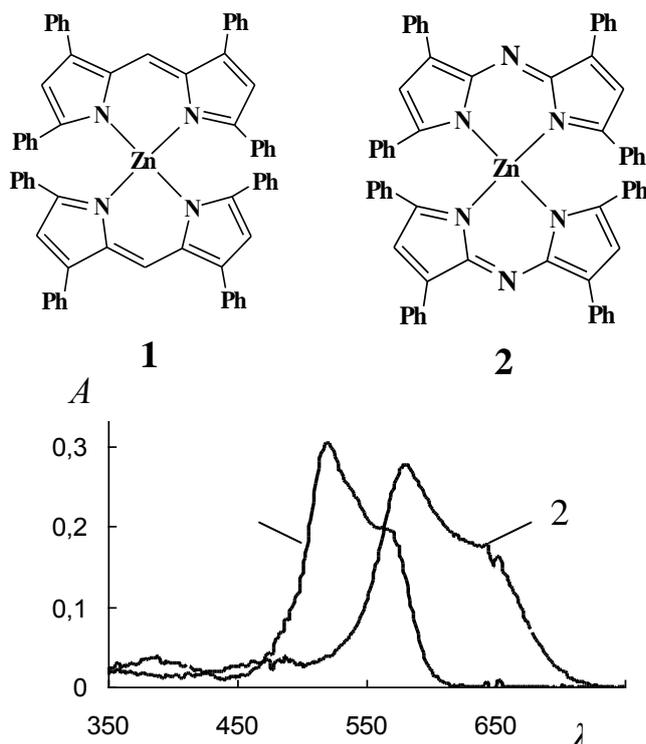


Рис. 1. Электронные спектры поглощения комплексов **1** и **2** в циклогексане

Нами разработаны методики синтеза и исследованы спектрально-люминесцентные свойства комплексов цинка(II) с 3,3',5,5'-тетрафенил-2,2'-дипиррином (**1**) и *ms*-аза-3,3',5,5'-тетрафенил-2,2'-дипиррином (**2**). В зависимости от природы органического растворителя (ДМФА, 1-пропанол, хлороформ, толуол, циклогексан) в видимой области электронных спектров поглощения (ЭСП) комплексов **1** и **2** присутствуют три полосы с максимумами

соответственно:  $\lambda_1 = 576$  и 650–655 нм;  $\lambda_2$  в диапазонах 528–531 и 586–597 нм;  $\lambda_3$  в области 385–410 и 470–495 нм, которые

обусловлены соответствующими электронными  $S^0-S^n$  переходами (рис. 1). Замена метинового  $-CH=$  (комплекс **1**) на  $-N=$  (комплекс **2**) спейсер вызывает значительный на  $\sim 60$  нм батохромный сдвиг  $\lambda_{max}$  без изменения типа спектра.

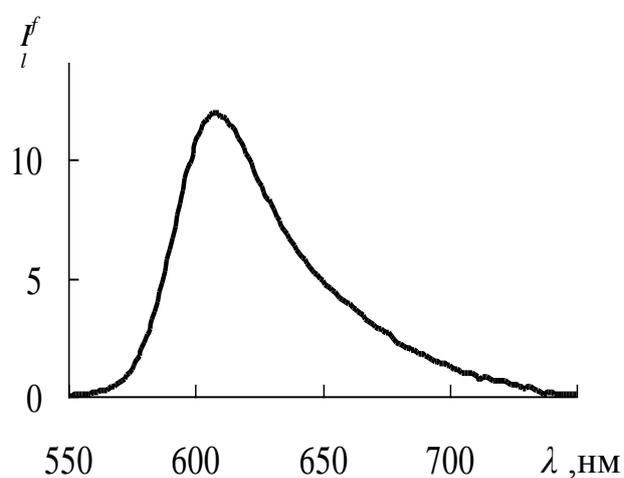


Рис. 2. Спектр флуоресценции комплекса **1** в циклогексане

Комплекс **1** обладает интенсивной флуоресценцией. В зависимости от природы среды максимум полосы в спектре флуоресценции расположен в интервале 608–610 нм (рис. 2). Отмечена высокая чувствительность спектров флуоресценции к полярности и электронодонорным свойствам растворителя. Так, по сравнению с полярным электронодонорным ДМФА,

квантовый выход флуоресценции комплекса **1** в неполярном циклогексане увеличивается в  $\sim 165$  раз ( $\Phi^{fl} = 0.331$ ), а в хлороформе – почти в 21 раз ( $\Phi^{fl} = 0.043$ ). В отличие от комплекса **1**, образованного классическим дипирином, его структурный аза-аналог – комплекс **2** не проявляет флуоресценции не зависимо от длины волны возбуждения и природы среды.

Показано, что наблюдаемая селективность флуоресценции комплекса **1** в исследованных растворителях вызвана дополнительной специфической сольватацией атомов координационного центра электроно- и протонодонорными молекулами и весьма перспективна с практической точки зрения для разработки новых флуоресцентных сенсоров полярности среды.

## **СИНТЕЗ 18-ЧЛЕННЫХ ПИРИДИНСОДЕРЖАЩИХ КРАУН-ЭФИРОВ – ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ**

Собур А.Ю., Браун А.В., Стрелков В.Д.

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар*

*asobur@inbox.ru*

Краун-эфиры и их аналоги находят широкое применение в качестве селективных комплексообразователей и экстрагентов.

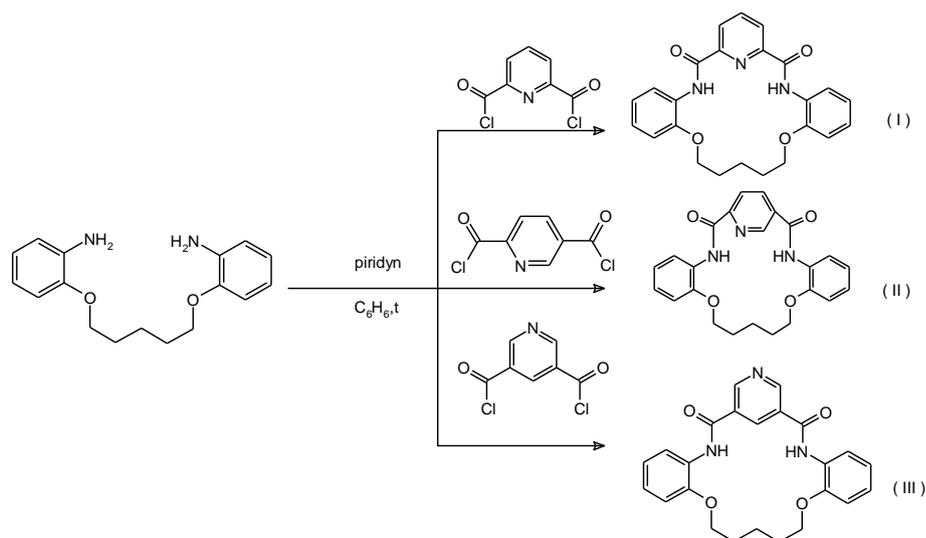
Способность к селективному комплексообразованию лежит в основе применения данных соединений в таких областях, как химический синтез, аналитическая химия, медицина, моделирование биологических систем и т. д. [1,2].

Простые краун-эфиры способны образовывать с ионами щелочных и щелочноземельных металлов необычно прочные комплексы. Замена части атомов кислорода в молекуле краун-эфира на другие донорные атомы, в частности на атомы азота, приводит к значительному изменению характера комплексообразования таких соединений, а именно увеличению комплексообразующей способности по отношению к ионам переходных и тяжелых металлов.

Попытки модифицировать структуру краун-эфира таким образом, чтобы образующиеся макроциклы обладали свойством селективно связывать катионы различных металлов, привели к тому, что в кольцо макроцикла стали включать различные гетероциклические фрагменты. Одним из наиболее перспективных гетероциклических фрагментов, включаемых в структуру макроцикла, является пиридиновый фрагмент [3].

В настоящей работе нами были синтезированы 18-членные пиридинсодержащие краун-эфиры, аналоги дибензо-краун-соединений, путем реакции ацилирования мостикового ароматического диамина 1,7-бис(2-аминофенил)-1,7-диоксагептана с дихлорангидридами пиридин-2,5-, 2,6- и 3,5-дикарбоновой кислоты в условиях высокого разбавления в бензоле в присутствии пиридина.

Синтезированные 18-членные пиридинсодержащие краун-эфиры охарактеризованы физико-химическими методами: ИК-, ЯМР-спектроскопия и масс-спектрометрия.



Наличие донорных атомов О и N в структуре макроцикла, а также наличие пиридинового фрагмента позволяют предполагать образование комплексов с ионами металлов посредством мультидентантой координации их гетероатомами.

1. Izatt R. Thermodynamic and kinetic data for macrocycle interaction with cations and anions / R. Izatt, K. Pawlak, J. Bradshaw // Chem. Rev. – 1991. – Vol. 91. – P. 20076–2085.

2. Yordanov A. Solution extraction of transition and post-transition heavy and precious metals by chelate and macrocyclic ligand / A. Yordanov, D. Roundhill, // J. Org. Chem. –1995. – Vol.15. – №5. - P. 966–972.

3. Михура И. Синтез макрогетероциклов - аналогов дибензо-краун-соединений.15...18-членные пиридинсодержащие краун-соединения / И. Михура, А. Формановский // Химия гетероцикл. соединений. – 1989. – №11. – С.1559–1562.

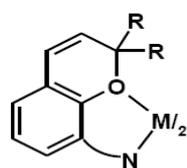
## **КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Co(II), Ni(II), Cu(II) И Zn(II) С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ХРОМЕНАМИ: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ**

Старикова А.А.

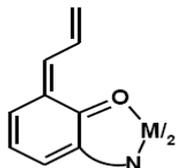
*НИИ физической и органической химии ЮФУ, г. Ростов-на-Дону  
alyonka\_star@mail.ru*

Поиск структур, магнитные свойства которых могут изменяться в результате внешних воздействий является одной из актуальных задач современной координационной химии. В данной работе предлагается новый подход к конструированию координационных

соединений с магнитными свойствами, переключаемыми под действием света, состоящий в построении бисхелатных комплексов переходных металлов с фотохромными соединениями, которые



M=Co, Ni, Cu, Zn



способны координироваться гетероатомом спироцикла как в закрытой, так и в открытой формах. Предполагается, что существование в таких комплексах конфигурационной изомерии будет сопровождаться изменением магнитных свойств.

При помощи метода теории функционала плотности B3LYP\*/6-311++G(d,p) было изучено комплексообразование Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) с хроменами, включающими аминогруппу, азометиновую группу, 1,3- и 1,2-оксазолы, а также аннелированный пиридин.

Показано [1], что закрытые формы хроменов на 10-15 ккал/моль предпочтительнее открытых, в то время как комплексообразование со всеми рассмотренными металлами стабилизирует открытые формы лигандов. Установлено, что при образовании пятичленных хелатных циклов возможно существование термического равновесия между высокоспиновой псевдотетраэдрической и низкоспиновой планарной структурами. Формирование шестичленных циклов приводит к увеличению стерических препятствий стабилизации планарных низкоспиновых структур; как следствие, в комплексах с хроменами, включающими азометиновую группу и оксазолы, высокоспиновые открытые формы устойчивее низкоспиновых. Важным отличием комплексов меди с рассмотренными лигандами является проявление последними в закрытой форме монодентатных свойств и стабилизация одновалентной формы металла.

Для исследованных лигандов и комплексов был выполнен расчет электронных спектров методом TD (time-dependent). Предсказано, что максимум полос поглощения в открытой и закрытой формах существенно различаются. В ряде случаев эта разница доходит до 150 нм, что может быть полезным для конструирования устройств молекулярной оптической памяти.

1. Минкин В. И., Стариков А.Г., Миняев Р.М., Старикова А.А. // Теорет. и эксперим. хим. – 2010. – Т. 46. - С. 352-359.

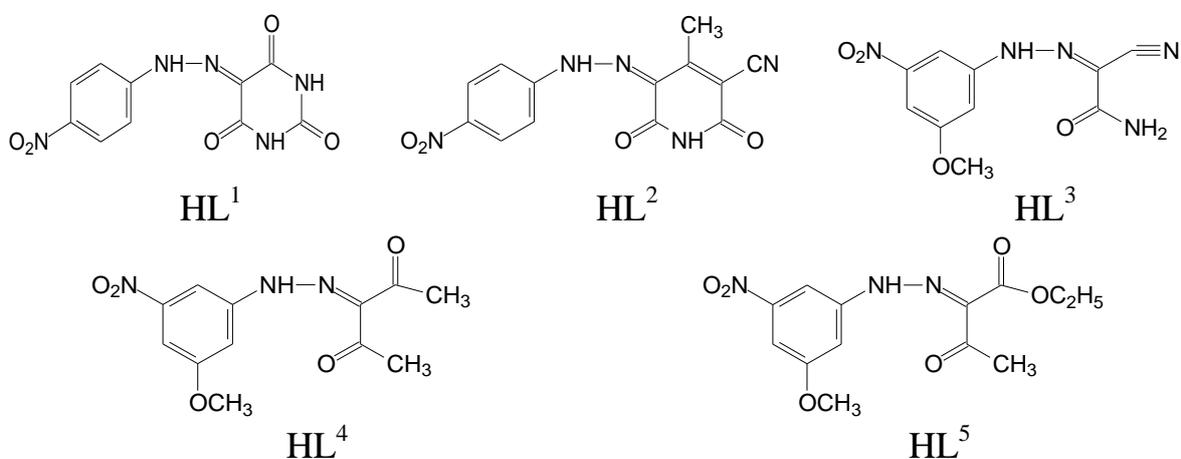
# ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ПРОЦЕССЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АРИЛГИДРАЗОНОВ

Страшнова С.Б., Аль-Тахан Рана А.А., Ковальчукова О.В.

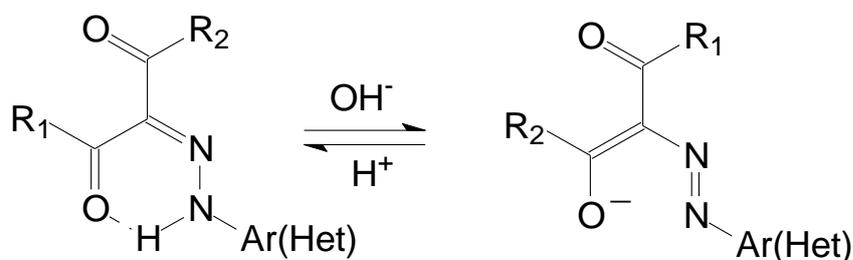
*Российский университет дружбы народов, г. Москва*

*sstrashnova@mail.ru*

Методом спектрофотометрического титрования изучены процессы ионизации и комплексообразования в водно-этанольных растворах для ряда функционально замещенных арилгидразонов:



Показано, что ЭСП растворов  $HL^1 - HL^5$  характеризуются длинноволновыми полосами (ДП) поглощения средней интенсивности в области 333–392 нм. Полосы в области 430 нм ( $HL^2$ ) и 501 нм ( $HL^3$ ) обусловлены наличием CN-группы. Депротонирование щелочью приводит к увеличению интенсивности и батохромному сдвигу ДП  $HL^1 - HL^5$  на 20-35 нм, что можно объяснить переходом нейтрального гидразо-таутомера в азо-анионную форму:



Титрование растворов лигандов солями металлов не приводит к значительному изменению положения ДП, наблюдается лишь bathochromный сдвиг на 5-10 нм, и уменьшение ее интенсивности. Вероятно, катион металла-комплексообразователя принимает участие в формировании металлохелатного цикла, заменяя протон, то есть образует координационные связи значительной степени ковалентности. Значительно больший размер ионов металлов, по сравнению с протоном, приводит к нарушению сопряжения в молекуле за счет взаимного поворота арилгидразонного и  $\beta$ -дикетонного фрагментов и, вследствие этого, к гипсохромному сдвигу ДП. То есть отсутствие значительного сдвига ДП объясняется взаимозачетным влиянием этих двух факторов. Наличие в спектрах изобестических точек свидетельствует о равновесии двух форм: некоординированного органического соединения и его металлокомплекса. (Рис).

По результатам спектрофотометрического титрования построены кривые насыщения и рассчитаны составы комплексов в растворах ( $ML_n$ ) и константы их образования ( $lg\beta$ ). Значения констант образования металлокомплексов  $HL^1 - HL^5$  в пересчете на одну молекулу лиганда ( $lg\beta/n$ ) лежат в пределах 2.15 – 6.43, что указывает на их невысокую стабильность.

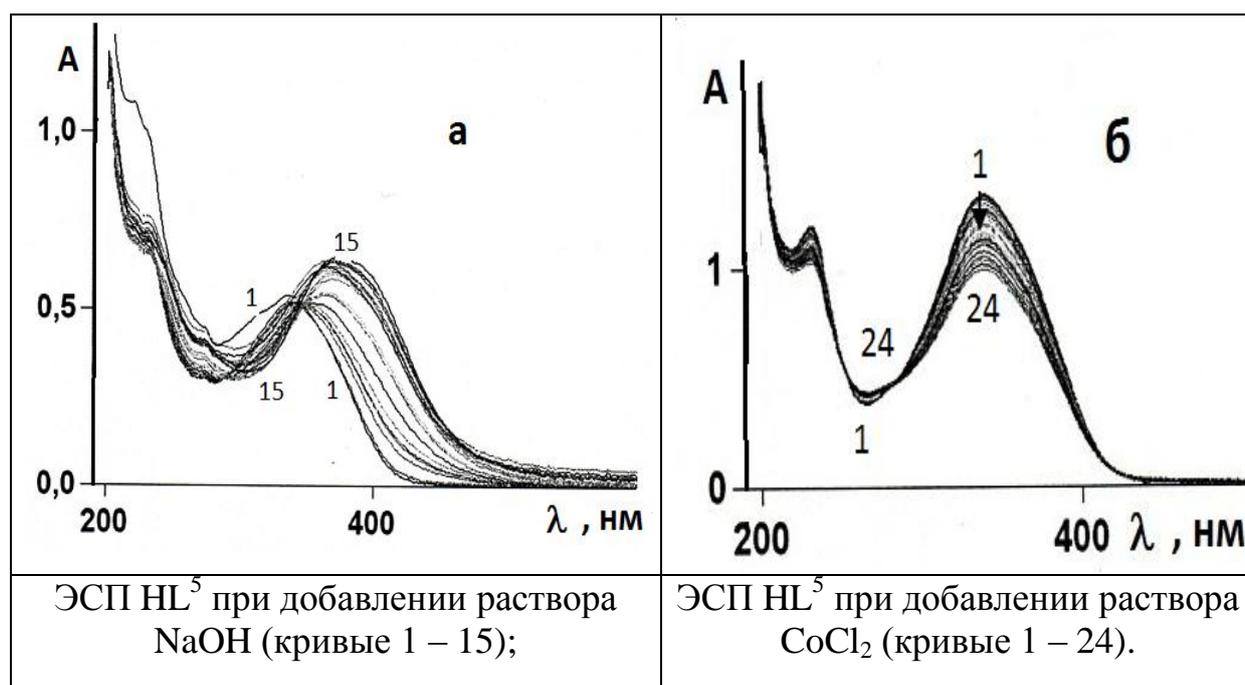


Таблица. Характеристика ДП нейтральных и анионных форм  $\text{HL}^1 - \text{HL}^5$  и величины констант их кислотной диссоциации.

Соединение	$\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $I_{\text{г}}\epsilon$ )		pKa
	нейтральная форма	анион	
$\text{HL}^1$	392 (3.66)	407 (3.74)	$12.23 \pm 0.10$
$\text{HL}^2$	380 (4.28) 430 (4.16)	485 (4.33)	$11.14 \pm 0.21$
$\text{HL}^3$	333(4.34) 501 (3.78)	392 (4.49) 508 (4.08)	$9.56 \pm 0.13$
$\text{HL}^4$	351 (3.70)	375 (3.79)	$10.68 \pm 0.24$
$\text{HL}^5$	343 (3.70)	380(3.81)	$10.47 \pm 0.15$

## ДВУМЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА КВАДРУПОЛЬНЫХ ЯДЕР $\text{COSY}^{11}\text{B}-^{11}\text{B}$ .

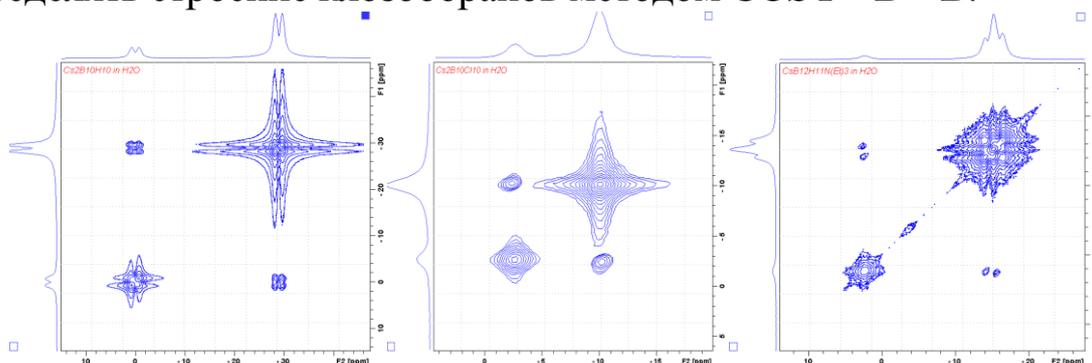
Привалов В.И., Разгоняева Г.А., Копытин А.В.

*Институт общей и неорганической химии*

*им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва*

*privalov@igic.ras.ru*

Известна и широко используется гомоядерная корреляционная спектроскопия магнитного резонанса ядер  $\text{H}-1$  и  $\text{F}-19$  со спином  $1/2$  (метод  $\text{COSY}$ ). Корреляция химических сдвигов происходит через скалярные спин-спиновые связи  $^1\text{H}-^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}-^{19}\text{F}$  в виде кросс-пигов двумерного спектра. В данной работе продемонстрирована возможность получения двумерных спектров квадрупольных ядер  $\text{COSY}^{11}\text{B}-^{11}\text{B}$  на примере клзоборанов  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ ,  $\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}^{2-}$  и  $\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{N}(\text{Et})_3^-$ . На рисунках представлены двумерные спектры ЯМР  $\text{COSY}^{11}\text{B}-^{11}\text{B}$  в водных растворах  $\text{Cs}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ ,  $\text{Cs}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$  и  $\text{CsB}_{12}\text{H}_{11}\text{N}(\text{Et})_3$ . На спектрах хорошо просматриваются кросс-пики за счёт скалярных спин-спиновых связей квадрупольных ядер  $\text{B}-11$ , что позволяет определять строение клзоборанов методом  $\text{COSY}^{11}\text{B}-^{11}\text{B}$ .



# СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА Nd, Pr, Sm, Eu И Gd ЦИМАНТРЕНКАРБОКСИЛАТОВ

Коротеев П.С., Доброхотова Ж.В., Кискин М.А., Ефимов Н.Н.,  
Тюрин А.В., Демина Л.И., Козюхин С.А., Новоторцев В.М.

*Институт общей и неорганической химии*

*им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва*

*nnefimov@narod.ru*

В координационной химии РЗЭ исследованию карбоксилатных комплексов уделяется значительное внимание. Интересным, но немногочисленным является класс *3d-4f*-гетерометаллических карбоксилатов, содержащих *3d*-металлоорганический фрагмент, в котором переходный металл связан с ароматической  $\pi$ -системой. Это сравнительно новый тип соединений, известно лишь несколько примеров подобных веществ, причем большинство из них являются карбоксильными производными ферроцена. Целью настоящего исследования являлось расширение числа цимантренкарбоксилатных комплексов лантаноидов, исследование их термического поведения и спектрально-люминесцентных свойств.

Выполнены исследования как новых комплексов  $[\text{Ln}_2(\mu\text{-O}, \eta^2\text{-OOCСум})_2(\mu_2\text{-O}, \text{O}'\text{-OOCСум})_2(\eta^2\text{-OOCСум})_2(\text{py})_4] \cdot 2\text{py}$ , Ln = Pr (1), Sm (2), Eu (3), Gd (4), так и полученных нами ранее [1]  $[\text{Ln}_2(\mu_2\text{-OOCСум})_4(\text{OOCСум})_2(\text{THF})_4] \cdot \text{THF}$  (Ln = Nd (5), Eu (6), Gd (7); Сум =  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$ ).

Низкотемпературное поведение комплексов рассмотрено на примере комплексов 5 и 3. На температурной зависимости  $C_p$  комплексов в температурном интервале 5 – 360 К аномалии не обнаружены, т.е. до температуры начала разложения для комплексов этого типа фазовые превращения отсутствуют.

Также как и ранее полученные комплексы 5-7, так и вновь синтезированные 1-4, при термоллизе образуют устойчивый интермедиат [1]. С целью охарактеризовать строение интермедиатов были подробно исследованы ИК-спектры нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) для 6 и двух образцов  $[\text{GdL}_3]$ , полученных из комплексов 4 и 7. Анализ полученных нами и имеющихся литературных данных позволяет

предполагать, что данные интермедиаты  $[GdL_3]$  являются координационными полимерами.

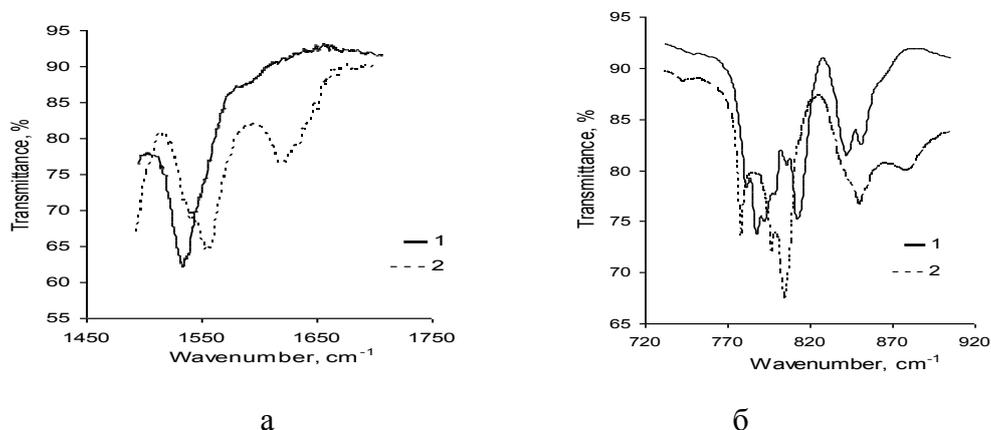


Рис. 1. Фрагменты ИК-спектров (НПВО) комплексов  $[Gd_2(OOCCym)_6(THF)_4] \cdot THF$  (1 ---) (6) и  $[Gd(CymCOO)_3]$  (2 —)

На рис. 2 представлены электронные спектры поглощения при комнатной температуре  $CymCOOH$  и комплексов 6 и 7 в THF, на рис. 3 спектры возбуждения и испускания  $CymCOOH$

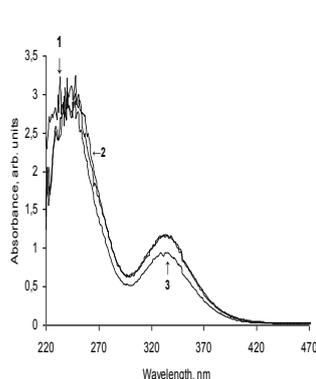


Рис. 2. Спектры поглощения растворов  $CymCOOH$ (1), 6(2) и 7(3)

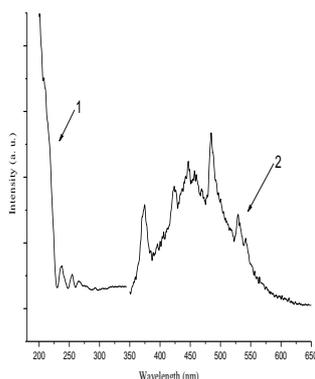


Рис. 3. Спектр возбуждения  $\lambda_{reg} = 485$  nm(1), и спектр испускания для  $CymCOOH$   $\lambda_{exc} = 216$  nm (2)

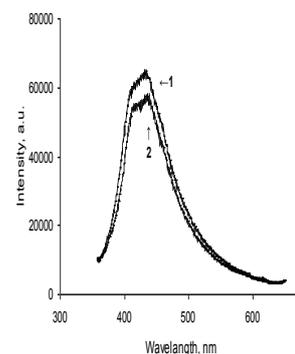


Рис. 4. Спектр испускания комплексов 3(1) и 7(2),  $\lambda_{exc} = 337$ nm

Показано, что люминесцентные свойства изученных цимантренкарбоксилатов РЗЭ даже при наличии в структуре  $Eu^{3+}$  определяются цимантренкарбоксилатным фрагментом.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 12-03-00438.

1. P.S. Koroteev, M.A. Kiskin, Zh.V. Dobrokhotova, A.S. Bogomyakov, N.N. Efimov, V.M. Novotortsev // Polyhedron. - 2011. - V. 30. - P. 2523

## СТРУКТУРА И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ИК СПЕКТРЫ КОМПЛЕКСОВ $UCl_4 \cdot 2ГМФТА$ И $UO_2Cl_2 \cdot 2ГМФТА$

Зажогин<sup>1</sup> А.П., Комяк<sup>1</sup> А.И., Умрейко<sup>2</sup> Д.С., Шундалов<sup>1</sup> М.Б.

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

<sup>2</sup>НИИ Прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко, г. Минск  
*shundalov@bsu.by*

Устойчивые комплексы четырёх- и шестивалентного урана устанавливаются с лигандами, включающими в свою структуру электронодонорные атомы, содержащие неподелённые электронные пары. Примером такого соединения может служить гексаметилфосфортриамид (ГМФТА). Благодаря высокой степени поляризации связи P=O на атоме кислорода локализован значительный отрицательный заряд, что способствует установлению прочных координационных связей. Это, в свою очередь, приводит к существенным сдвигам и перераспределению интенсивностей полос и линий в колебательных спектрах комплексных соединений и трудностям в интерпретации таких спектров.

На основе DFT вычислений построены структурные модели и рассчитаны спектральные характеристики комплексов  $UO_2Cl_2 \cdot 2ГМФТА$  и  $UCl_4 \cdot 2ГМФТА$ . Расчеты выполнялись с помощью пакета GAMESS [1] с использованием гибридного функционала B3LYP в приближении эффективного остовного потенциала LANL2DZ для атома урана и полноэлектронного базисного набора cc-pVDZ для других атомов.

Спектры ИК поглощения образцов чистого ГМФТА, а также комплекса  $UCl_4 \cdot 2ГМФТА$ , запрессованных в таблетку из KBr, регистрировались на спектрофотометре Bruker Vertex 70 в диапазоне 400—4000  $см^{-1}$  [2]. Анализ спектров показал присутствие в образце комплексов  $UO_2Cl_2 \cdot 2ГМФТА$ , образовавшихся в результате окисления урана в процессе приготовления пробы.

Для обоих комплексов расчёт предсказывает существование устойчивой конфигурации симметрии  $C_i$  с *транс*-положением лигандов (рис. 1). Структура молекул ГМФТА при комплексообразовании остаётся практически неизменной, а форма молекулярных фрагментов  $UO_2Cl_2$  и  $UCl_4$  значительно

искажается: они становятся плоскими с локальной симметрией  $C_{2h}$ . Образование комплексов  $UO_2Cl_2 \cdot 2ГМФТА$  и  $UCl_4 \cdot 2ГМФТА$  сопровождается значительными длинноволновыми сдвигами полос валентных колебаний  $P=O$ ,  $O=U=O$  (на  $29\text{ см}^{-1}$ ) и  $UCl$  (на  $79\text{ см}^{-1}$ ), а также коротковолновыми сдвигами (на  $12 - 21\text{ см}^{-1}$ ) полос валентных и деформационных колебаний молекулярного «остова» лигандов. Частоты других полос поглощения при образовании комплексов изменяются менее значительно.

Величина длинноволнового сдвига полосы  $P=O$  различна для двух комплексов ( $116\text{ см}^{-1}$  для  $UO_2Cl_2 \cdot 2ГМФТА$  и  $166\text{ см}^{-1}$  для  $UCl_4 \cdot 2ГМФТА$ ) и является надёжным признаком для их идентификации. Величины и направления спектральных сдвигов успешно прогнозируются расчётами.

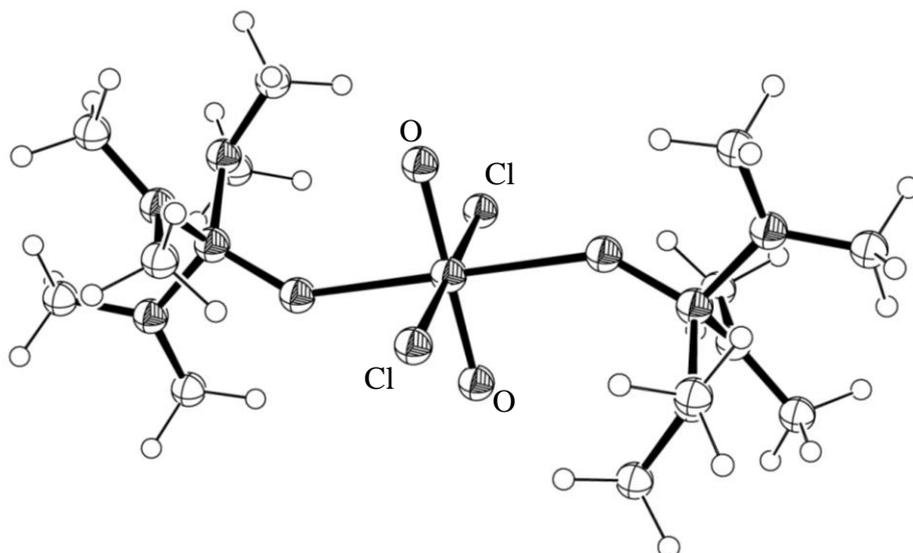


Рис. 1. Структура комплекса  $UO_2Cl_2 \cdot 2ГМФТА$

Адекватность предложенных моделей комплексов демонстрируется удовлетворительным согласием результатов расчетов и эксперимента.

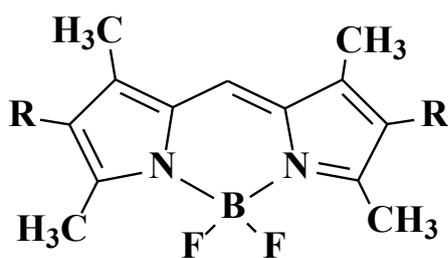
1. <http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html>
2. Зажогин А.П., Комяк А.И., Умрейко Д.С., Луговский А.А. // Вестник БГУ. Серия 1. – 2009. – № 3. – С. 3.

# ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЗАМЕСТИТЕЛЯ НА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ДИФТОРБОРАТА ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНА-2,2'

Ютанова С.Л., Березин М.Б.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново  
mbb@isc-ras.ru*

Одной из основных задач современной химии олигопирролов остается установление взаимосвязи особенностей строения молекулы (природы периферийных заместителей, спейсерной группы и др.), в частности – дипирролилметенов-2,2', со спектрально-люминесцентными характеристиками указанных соединений, а именно флуорофоров на основе дипирролилметенов (BODIPY). Замечено, что их оптические, особенно флуоресцентные свойства весьма чувствительны к любому, даже небольшому изменению молекулярной структуры или полярности среды. Выявление соответствующих закономерностей позволяет проводить целенаправленную «настройку» свойств соединений за счет структурной модернизации, что необходимо для создания оптических устройств различного характера: лазерных сред, оптических лимитеров, органических светоизлучающих устройств, сенсоров и т.п., используемых в новейших технологиях.



**R = -H, -CH<sub>3</sub>, -Br**

В связи с этим, нами синтезированы BF<sub>2</sub>-комплексы 3,3',5,5'-тетраметилдипирролилметена-2,2' (I), гексаметилдипирролилметена-2,2' (II) и 3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-дибромдипирролилметена-2,2' (III).

Состав полученных соединений подтвержден данными элементного анализа и <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии.

Спектрально-люминесцентный анализ соединений I-III проводили в различных по природе органических растворителях (бензол, этанол, хлороформ, ДМФА). Установлено, что максимумы первой (длинноволновой) полосы поглощения соединений I-III в зависимости от природы растворителя находятся в области 503-509, 526-533 и 524-536 нм,

соответственно. Величина Стоксова сдвига ( $\Delta\lambda$ ) в изученных растворителях в ряду соединений **I**→**II**→**III** растет, и максимальное значение (19 нм) достигается в этаноле. Синтезированные BODIPY характеризуются высокими квантовыми выходами флуоресценции ( $\Phi_{fl}$ ) и значительными величинами времени жизни флуоресценции ( $\tau_{fl}$ ). Причем, значения  $\Phi_{fl}$  для соединения **III** (с Br в 4,4'-положении) примерно в 2-4 раза ниже чем у соединений **I** и **II** (например 0.46:0.99:0.98, соответственно).

Таким образом, установлено, что природа органического растворителя и заместителя в 4,4'-положении вызывает существенное изменение спектрально-люминесцентных характеристиках BODIPY-красителей на основе дипирролилметена-2,2', причем замена неполярного растворителя на полярный приводит к существенному понижению квантового выхода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №8-П «Направленный синтез неорганических веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе» (2012 г.)

## **МЕТАЛЛОХЕЛАТ ЦИНКА С ЗЕЛЁНЫМ СПЕКТРОМ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ**

Дмитриев<sup>1</sup> А.В., Бурлов<sup>2</sup> А.С., Лыпенко<sup>1</sup> Д.А., Кощиенко<sup>2</sup> Ю. В.,  
Гарновский<sup>3</sup> Д.А., Ураев<sup>2</sup> А.И., Мальцев<sup>1</sup> Е.И., Минкин<sup>2</sup> В.И.

<sup>1</sup>*Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва;*

<sup>2</sup>*НИИ физической и органической химии ЮФУ, г. Ростов-на-Дону;*

<sup>3</sup>*Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону  
anatoly.burlov@yandex.ru*

В настоящее время актуальной проблемой является создание нового поколения высокоэффективных источников света на основе органических светодиодов. В этой связи повышенное внимание уделяется синтезу новых органических люминофоров и разработке электролюминесцентных структур на их основе.

Нами исследован ряд новых органических светоизлучающих диодных структур (ОСИД) на основе хелатного комплекса цинка **I** в качестве электролюминесцентного слоя в многослойной структуре ОСИД. Перед использованием вещество подвергалось многократной очистке путём переосаждения. Формирование многослойной структуры ОСИД проводили в инертной атмосфере Ar в многоцелевом модульном комплексе, который включал вакуумную камеру и измерительное оборудование. Слои наносили методом термического вакуумного испарения.

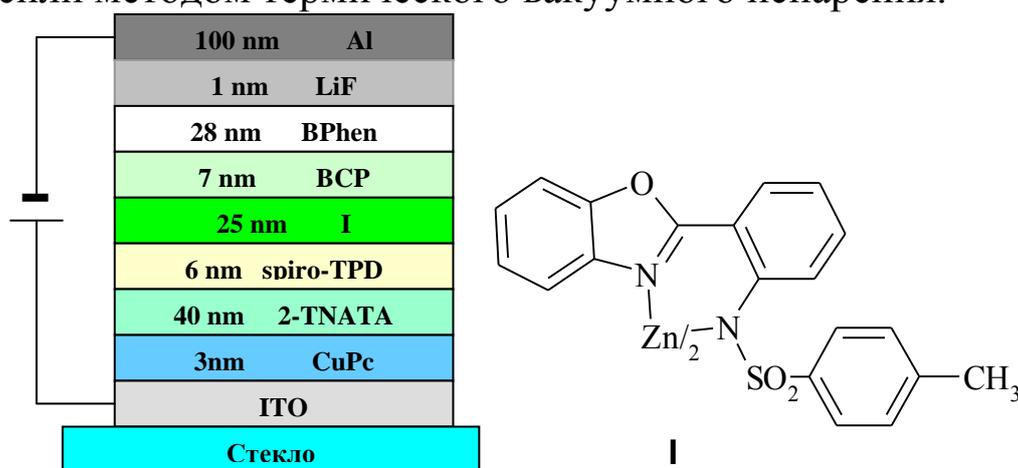
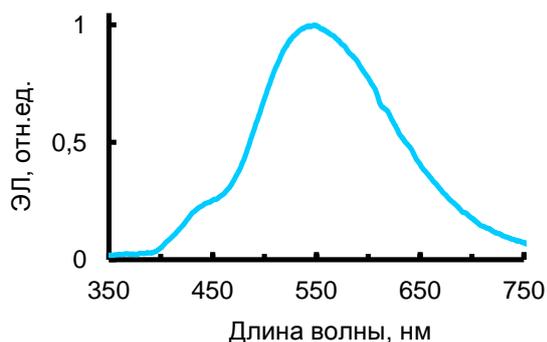


Рис. 1 – Структура ОСИД

Рис. 2 - Спектр электролюминесценции **I**.



Получены спектры фото- и электролюминесценции (ЭЛ), а также вольтамперные и яркостные характеристики ОСИД. На рис. 1 показана структура изготовленного ОСИД на основе комплекса цинка и спектр ЭЛ (рис. 2) изготовленного устройства в зелёной области спектра. Величина яркости у ОСИД превышала  $2000 \text{ кд/м}^2$  при приложенном потенциале 10В. Пороговое напряжение составляло 3.7 В. Координаты цветности излучения ( $x = 0.373$ ;  $y = 0.463$ ).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ НШ-927.2012.3, гранта РФФИ 12-03-00462\_а.

# БИЯДЕРНЫЕ МЕДНЫЕ МЕТАЛЛОХЕЛАТЫ ТРИДЕНТАТНЫХ АЗОМЕТИНОВЫХ ЛИГАНДОВ, ИХ СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Бурлов<sup>1</sup> А.С., Власенко<sup>2</sup> В.Г., Зубавичус<sup>3</sup> Я.В.,  
Левченков<sup>4</sup> С.И., Богомяков<sup>5</sup> А.С., Ураев<sup>1</sup> А.И.,

Коршунова<sup>1</sup> Е.В., Николаевский<sup>1</sup> С.А., Гарновский<sup>4</sup> Д.А.

<sup>1</sup>НИИ Физической и органической химии ЮФУ, г. Ростов-на-Дону;

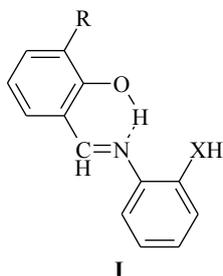
<sup>2</sup>НИИ Физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону;

<sup>3</sup>КЦСИ и ИТ РНЦ «Курчатовский институт», г. Москва;

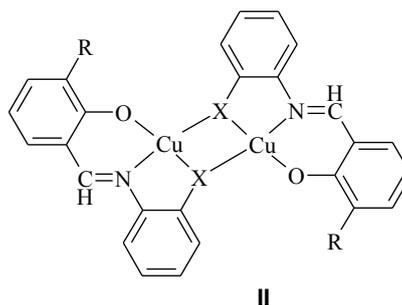
<sup>4</sup>Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону;

<sup>5</sup>Международный томографический центр СО РАН, г. Новосибирск  
*anatoly.burlov@yandex.ru*

В продолжение работ по синтезу биядерных комплексов тридентатных азометинных лигандов, изучения их магнитных свойств нами получены новые лиганды **I** и их медные комплексы **II**.



R = -CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>, X = O (a), S (б)



Строение **I** установлено методами <sup>1</sup>H ЯМР, ИК-спектроскопии и элементного анализа.

Состав и димерное строение комплексов **II**, полученных на основе **I** доказано элементным анализом, методами ИК- и EXAFS-спектроскопии. На рис. 1 приведены модули Фурье-трансформант (МФТ) EXAFS CuK-краёв поглощения для комплексов **IIa, б** и ацетата меди (стандарт). Анализ МФТ показал, что в синтезированных комплексах реализуется димерная структура, где связь между двумя атомами меди осуществляется через кислородные или серные мостики. В комплексе **IIa** расстояния Cu...Cu и Cu...O составили R=3.02±0.02 Å и R=1.94±0.02 Å. В комплексе **IIб** расстояния

Cu...Cu и Cu...S равнялись  $R=2.96\pm 0.02$  Å и  $R=2.28\pm 0.02$  Å, соответственно.

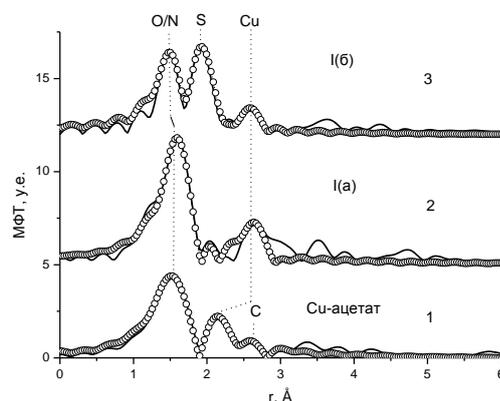


Рис. 1. МФТ EXAFS рентгеновских CuK-краев поглощения комплексов 1 – ацетат меди, 2 – комплекс **Ia** и 3 – комплекс **Ib**. Сплошная линия – эксперимент, кружками показаны теоретические МФТ.

Магнетохимические измерения в температурном интервале 300–2 К для биядерных координационных соединений меди(II) **Ia,б** (рис. 2) показали наличие сильного антиферромагнитного обменного взаимодействия (величина  $2J$  для **Ia** составляет  $-365$   $\text{см}^{-1}$ , а для **Iб**  $-950$   $\text{см}^{-1}$ ).

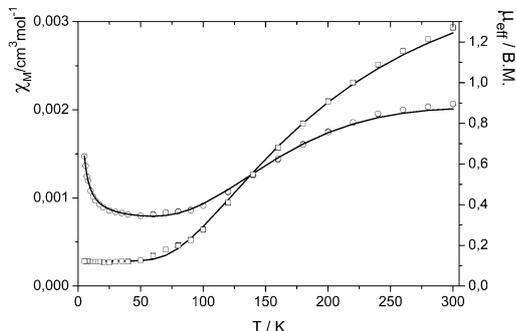


Рис. 2. Температурная зависимость эффективного магнитного момента и молярной магнитной восприимчивости комплекса **Ia**

Все ИК и  $^1\text{H}$  ЯМР эксперименты выполнены на оборудовании ЦКП «Молекулярная спектроскопия».

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН №8 «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов», Президента РФ (грант НШ-927.2012.3) и РФФИ (гранты 12-03-00462-а, 10-03-00434-а, 11-03-00475-а).

**ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ МАТЕРИАЛ НА  
ОСНОВЕ ЦИНКОВОГО КОМПЛЕКСА  
2-[2-(*n*-ТОЛИЛСУЛЬФОНИЛАМИНО)ФЕНИЛ]БЕНЗОКСАЗОЛА**

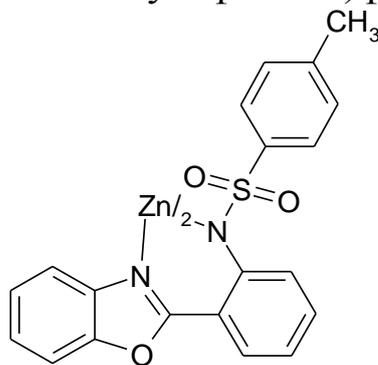
Цивадзе<sup>1</sup> А.Ю., Бурлов<sup>2</sup> А.С., Ванников<sup>1</sup> А.В., Гарновский<sup>3</sup> Д.А.,  
Дмитриев<sup>1</sup> А.В., Лыпенко<sup>1</sup> Д.А., Мальцев<sup>1</sup> Е.И., Метелица<sup>2</sup> А.В.,  
Васильченко<sup>2</sup> И.С., Минкин<sup>2</sup> В.И.

<sup>1</sup>*Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва;*

<sup>2</sup>*НИИ физической и органической химии ЮФУ, г. Ростов-на-Дону;*

<sup>3</sup>*Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону  
anatoly.burlov@yandex.ru*

Методами химического и электрохимического синтезов получен цинковый комплекс 2-(2-*n*-толилсульфамино)фенил)бензоксазола **I**.



**I**

Строение **I** доказано методами ИК, <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии и элементного C,H,N,S-анализа. Изучены УФ-спектры соединения **I**. Комплекс обладает люминесценцией при  $\lambda_{\max}=480$  нм (толуол). Квантовый выход люминесценции  $\phi=0.28$  (порошок).

На основе комплекса **I** создано электролюминесцентное устройство (ЭЛУ). Полученное ЭЛУ излучает зеленый свет при приложении прямого напряжения и обладает следующими параметрами: яркость 460 Кд/м<sup>2</sup> достигается при напряжении 8В и токе 30 мА/см<sup>2</sup>, что соответствует световой интенсивности 0.67 Lm/w. Созданное ЭЛУ расширяет круг электролюминесцентных устройств с высокой яркостью, излучающих в зеленой области спектра.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ НШ-927.2012.3, гранта РФФИ 12-03-00462\_а.

# СТРОЕНИЕ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ БЕЗВОДНЫХ КОМПЛЕКСОВ УРАНИЛДИНИТРАТА С ДМФА И ДМСО И ИХ ГИДРАТОВ

Зажогин<sup>1</sup> А.П., Комяк<sup>1</sup> А.И., Умрейко<sup>2</sup> Д.С.,  
Чибирай<sup>1</sup> П.С., Шундалов<sup>1</sup> М.Б.

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

<sup>2</sup>НИИ Прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко, г. Минск  
*shundalov@bsu.by*

На основе DFT вычислений получены модели строения и рассчитаны характеристики колебательных спектров комплексов  $UO_2(NO_3)_2$  (I),  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  (II),  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2DMFA$  (III),  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2DMSO$  (IV),  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O \cdot 2DMFA$  (V),  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O \cdot 2DMSO$  (VI) и  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O \cdot 4DMSO$  (VII) (рис. 1). Расчёты выполнялись с помощью пакета GAMESS [1] с использованием функционала B3LYP в приближении эффективного остоного потенциала LANL2DZ для атома урана и полноэлектронного базисного набора cc-pVDZ для других атомов. Результаты расчётов для комплексов I, II и III продемонстрировали согласие с экспериментальными данными [2, 3], а также адекватность в предсказании спектрально-структурных закономерностей комплексообразования уранила.

При присоединении лигандов второй координационной сферы симметрия ураниловых комплексов понижается с  $D_{2h}$  до  $C_i$ . При этом структура лигандов остаётся практически неизменной. При формировании комплексов наблюдается выход лигандов из экваториальной плоскости. Для молекулы воды отклонение составляет несколько градусов, а для молекул ДМСО и ДМФА — нескольких десятков градусов. Образование комплексов сопровождается длинноволновыми сдвигами полос валентных колебаний двойных связей (U=O, N=O, C=O, S=O) и коротковолновым сдвигом колебаний одинарных связей (например, N–O). Для аквакомплексов (V, VI, VII) характерным признаком комплексообразования также является наличие полосы поглощения воды в области  $2870\text{--}3080\text{ см}^{-1}$ .

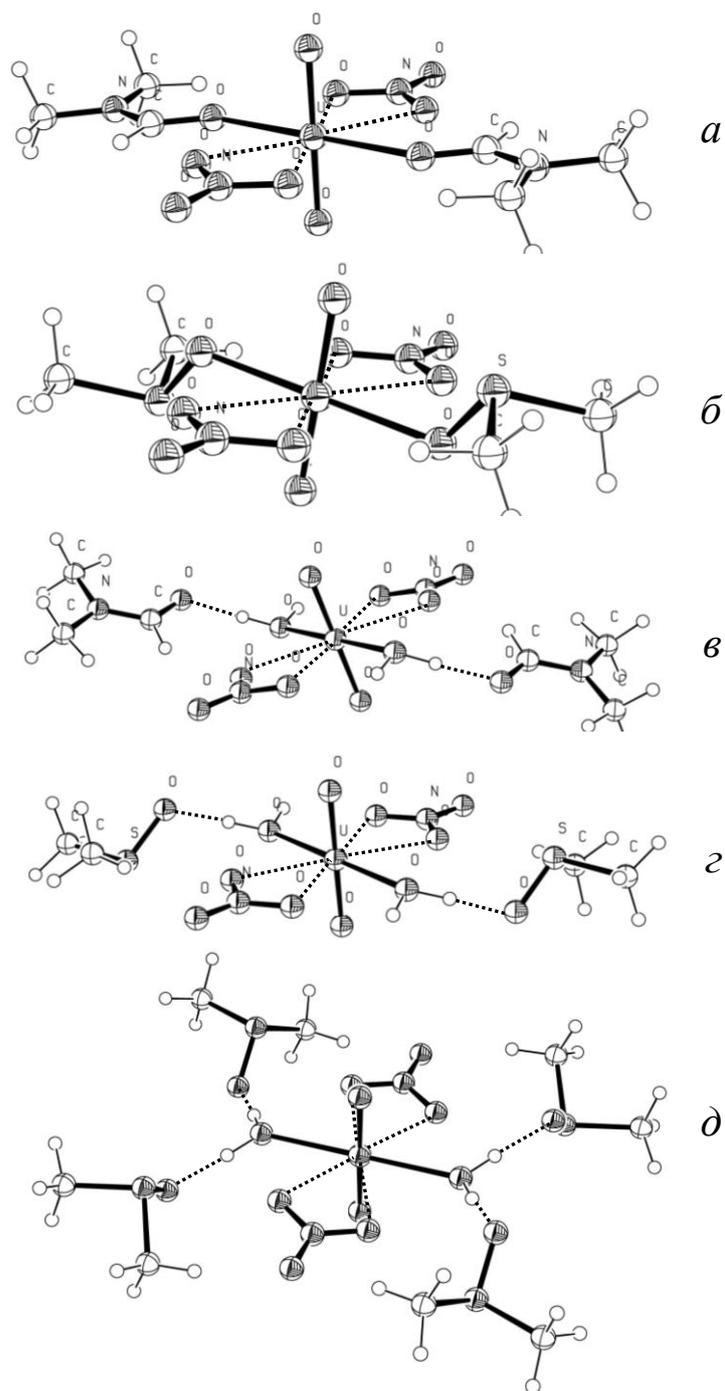


Рис. 1. Структуры комплексов  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2DMFA$  (а),  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2DMCO$  (б),  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O \cdot 2DMFA$  (в),  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O \cdot 2DMCO$  (г) и  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O \cdot 4DMCO$  (д)

1. <http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html>
2. Володько Л.В., Комяк А.И., Умрейко Д.С. Ураниловые соединения. Т. 1. – Мн.: БГУ, 1981. – 480 с.
3. Prestianni A. et al // J. Phys. Chem. A – 2010. – V. 114. – P. 10878.

# EXAFS-СПЕКТРАЛЬНЫЕ, РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ И МАГНЕТОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТАЛЛОХЕЛАТОВ ТРИДЕНТАТНЫХ ЛИГАНДОВ – 1-ФЕНИЛ-3-МЕТИЛ-4-ФОРМИЛПИРАЗОЛ-5-ОНА С АМИНОСПИРТАМИ

Бурлов<sup>1</sup> А.С., Ураев<sup>1</sup> А.И., Лысенко<sup>2</sup> К.А., Левченков<sup>3</sup> С.И.,  
Гарновский<sup>3</sup> Д.А., Власенко<sup>4</sup> В.Г., Зубавичус<sup>5</sup> Я.В.,  
Бородкин<sup>1</sup> Г.С., Коршунова<sup>1</sup> Е.В.

<sup>1</sup>НИИ Физической и органической химии ЮФУ, г. Ростов-на-Дону;

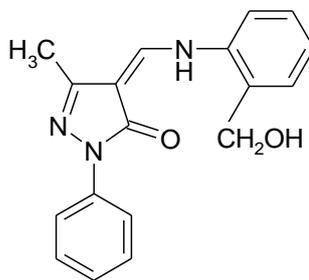
<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений  
им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва;

<sup>3</sup>Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону;

<sup>4</sup>НИИ Физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону;

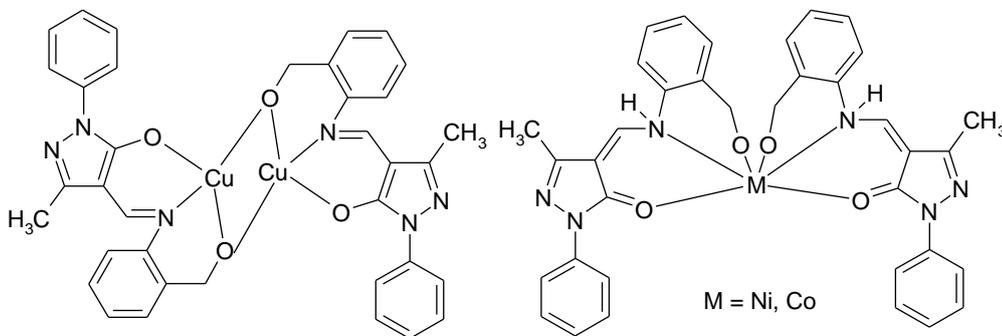
<sup>5</sup>КЦСИ и НТ РНЦ «Курчатовский институт», г. Москва  
*anatoly.burlov@yandex.ru*

В продолжение работ по синтезу биядерных комплексов с обменным взаимодействием между атомами металлов нами получена лигандная система **I** и комплексы **II**, **III** на ее основе.



**I**

Строение всех соединений установлено методами элементного анализа, ИК, <sup>1</sup>H ЯМР, EXAFS-спектроскопии и РСА.



**II**

**III**

Изучены магнитные свойства соединения **II** в интервале 294-77,4 К. Комплекс **II** диамагнитен уже при комнатной температуре.

Такое магнетохимическое поведение металлохелата **II** связано с образованием димерной структуры, в которой наблюдается сильное антиферромагнитное взаимодействие между атомами меди.

Строение комплексов **II-III** изучено методом EXAFS-спектроскопии.

Димерный характер комплекса **II** подтвержден методом РСА (рис. 1).



Рис. 1 Структура комплекса **II** Рис. 2 Структура комплекса **III** (M = Ni)

В отличие от медного комплекса **II** аналогичные комплексы никеля и кобальта, мооядерные. Структура никелевого комплекса **III** доказана методом РСА (рис. 2).

Значения  $\mu_{\text{эфф}}$  для комплексов **III** (M = Ni) и **III** (M = Co) 3,17 МБ и 4,70 МБ, соответственно, и не меняются с понижением температуры, что свидетельствует о их мооядерном строении.

Все ИК и  $^1\text{H}$  ЯМР эксперименты выполнены на оборудовании ЦКП «Молекулярная спектроскопия».

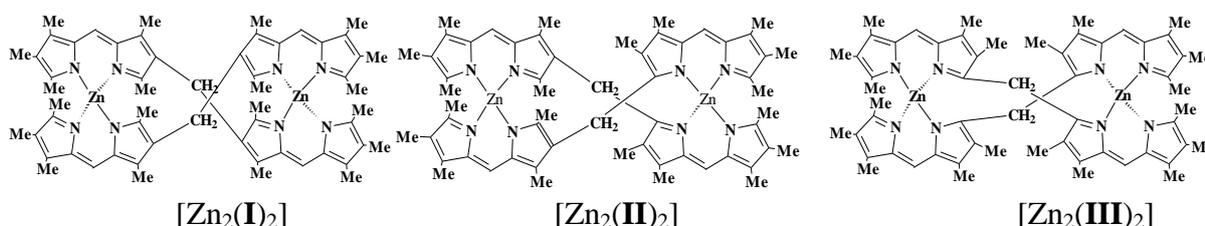
Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований РАН №8, Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 11-03-00475 а, 11-03-00434 а, 12-03-462 а), Президента РФ (НШ – 927.2012.3, гранты МК-170.2011.3).

# ВЛИЯНИЕ ЦЕНТРАЛЬНОГО СПЕЙСЕРА НА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

## 3,3'-, 2,3'- и 2,2'-БИС(ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНОВ)

Антина Л.А., Гусева Г.Б., Вьюгин А.И., Антина Е.В., Ютанова С.Л.  
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново  
ala@isc-ras.ru

Изучение фотоники геликатов цинка(II) с бис(дипирролилметенами) (бисДПМ) необходимо для разработки на их основе флуоресцентных сенсоров, лазерных красителей и других компонентов оптических устройств. Для целенаправленного синтеза соединений с заданными свойствами под конкретную практическую задачу крайне важны представления о влиянии структуры комплексов и условий среды на их физико-химические свойства. Нами впервые рассмотрено влияние позиций присоединения (3,3'-, 2,3'-, 2,2'-) центрального метиленового спейсера в молекулах трех декаметилзамещенных бис(дипирролилметеновых) лигандов ( $H_2L$ ) на спектрально-люминесцентные свойства соответствующих геликатов  $Zn(II)$  состава  $[Zn_2L_2]$ .



По данным РСА, масс-спектрометрии, ИК- и ЯМР  $^1H$ -спектроскопии комплексы  $[Zn_2(I)_2]$  –  $[Zn_2(III)_2]$  представляют собой биядерные гомолептические двухспиральные геликаты с интенсивными хромофорными свойствами: значения  $lg\epsilon$  интенсивной ( $S_0-S_1$ ) полосы колеблются в диапазоне от 5.03 до 5.48. Перенос *ms*-спейсера с 3,3'- на 2,3'- и, особенно, 2,2'-позиции вызывает значительное понижение коэффициентов экстинкции  $S_0-S_1$  полосы. Спектральные характеристики  $[M_2L_2]$  комплексов близки к характеристикам BODIPY. Все комплексы имеют одинаковый тип спектра: максимум наиболее интенсивной

$S_0$ - $S_1$  полосы поглощения расположен в области 510–531 нм, менее интенсивной  $S_0$ - $S_2$  полосы – в диапазоне 460–480 нм и низкой по интенсивности уширенной  $S_0$ - $S_3$  полос – в интервале 360–380 нм. Отличительной особенностью комплекса цинка (II) с 2,2'-бис(дипирролилметеном), т.е. биладиеном-*a,c* [ $Zn_2(III)_2$ ] является значительный (до 21 нм) гипсохромный сдвиг  $S_0$ - $S_1$  полосы и рост интенсивности  $S_0$ - $S_2$  полосы в ЭСП.

Для геликатов [ $Zn_2(I)_2$ ] – [ $Zn_2(III)_2$ ] характерна интенсивная флуоресценция в неполярных и слабо полярных средах (циклогексан, гексан, гептан) и практически полное ее тушение в полярных электронодонорных координирующихся растворителях (спирты, ДМФА, ДМСО, пиридин). Позиция мезо-спейсера кардинально влияет на величину квантового выхода флуоресценции ( $\phi$ ). Если для 3,3'-бис(дипирролилметената) – [ $Zn_2(I)_2$ ] в циклогексане значение  $\phi$  достигает 0.91 и сравнимо с таковым для промышленных BODIPY красителей, то для 2,3'-аналога – [ $Zn_2(II)_2$ ] величина  $\phi$  понижается ~ в 2 раза и до 30 раз в случае биладиенового комплекса [ $Zn_2(III)_2$ ]. Обнаружена высокая чувствительность флуоресценции геликата цинка с 2,3'-бис(ДПМ) к ароматической природе растворителя: [ $Zn_2(II)_2$ ] демонстрирует резкое тушение флуоресценции (до  $\phi=0.06$ – $0.08$ ) в бензоле, толуоле, ксилолах в сравнении с предельными углеводородами ( $\phi=0.27$ – $0.39$  в гептане, гексане и циклогексане).

Полученные результаты открывают новые перспективы для создания на основе геликатов 3,3'- и 2,3'-бис(ДПМ) состава [ $Zn_2L_2$ ] флуоресцентных сенсоров полярности среды, специфически сольватирующих молекул, в том числе, электронодонорных и ароматических соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № грант № 12-03-97510-р\_центр\_а

# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ И СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ 3,3'-БИС(ДИПИРРОЛИЛМЕТАНОВ)

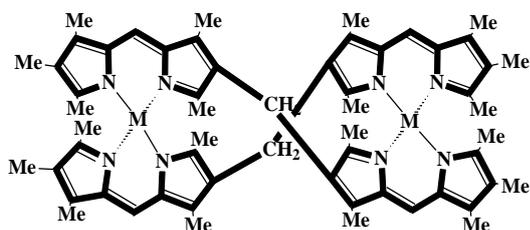
Ксенофонтов А.А., Антина Л.А., Гусева Г.Б.,  
Вьюгин А.И., Антина Е.В.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново  
ivalex.09@mail.ru*

Геликаты на основе 3,3'-бис(дипирролилметенов) обладают ярко выраженными хромофорными свойствами и, в ряде случаев, интенсивной флуоресценцией, что обуславливает перспективность их применения как активных компонентов полимерных силикатных, органо-неорганических матриц в оптических устройствах.

Для обоснования возможностей практического применения таких геликатов в протонодонорных средах нами впервые предложены, теоретически и экспериментально обоснованы кинетическая модель и механизм протекания реакции протолитической диссоциации, получены количественные характеристики лабильности геликатов  $[M_2L_2]$  в смешанном растворителе  $CH_3COOH - C_6H_6$ .

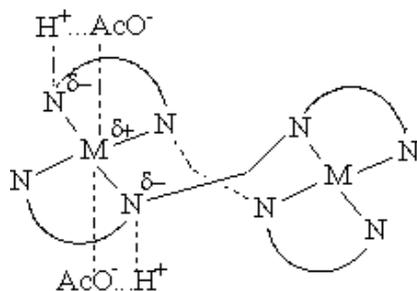
Объекты исследования – геликаты  $Co(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Cd(II)$ , и  $Hg(II)$  с бис(2,4,7,8,9-пентаметилдипирролилметен-3-ил)метаном состава  $[M_2L_2]$ :



$[M_2L_2]$ , где  $M: Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+},$   
 $Zn^{2+}, Cd^{2+}$  и  $Hg^{2+}$

С целью разработки кинетической модели процесса протолитической диссоциации бис(дипирролилметенов) методом РМ6 с применением квантово – механической программы Gaussian 09W на примере геликата цинка(II) проведена оптимизация геометрии изолированной молекулы  $[M_2L_2]$  с различным сочетанием комбинаций атак ее координационных центров уксусной кислотой. Определены

минимальные энергии молекулы  $[Zn_2L_2]$  в равновесном состоянии, длины связей, величины двугранных углов разного типа. Показано, что основной вклад в общую скорость реакции диссоциации вносит лимитирующая стадия атаки второй молекулой уксусной кислоты атома азота одного из координационных узлов геликата, приводящая к образованию активированного комплекса с предполагаемой структурой:



В дальнейшем протекают быстрые стадии последовательного присоединения еще двух молекул кислоты по второму координационному центру и диссоциации комплекса до молекулярного лиганда и ацетата цинка. Последующее протонирование лиганда до дигидроацетата  $H_2L \cdot 2AcOH$  также протекает очень быстро. На основании результатов компьютерных расчетов подобрана кинетическая модель процесса протолитической диссоциации геликатов  $[M_2L_2]$ , экспериментальное подтверждение которой получено по результатам спектрального исследования кинетики реакций диссоциации геликатов  $[M_2L_2]$  в смешанном растворителе  $CH_3COOH - C_6H_6$  (298.15–318.15 К). Установлено, что реакция диссоциации геликатов  $[M_2L_2]$  в смесях  $CH_3COOH - C_6H_6$  имеет суммарный третий порядок – первый по комплексу и второй по кислоте. По кинетической устойчивости геликаты превосходят дипирриновые комплексы и располагаются в следующий ряд:  $[Cd_2L_2] < [Hg_2L_2] < [Cu_2L_2] < [Ni_2L_2] < [Zn_2L_2] < [Co_2L_2]$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 12- 03- 97510-р\_центр\_a.

# **ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И НАНОРАЗМЕРНЫХ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ПОРОШКОВ В СМАЗОЧНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ**

Пономаренко<sup>1</sup> А.Г., Четверикова<sup>2</sup> В.А., Калмыкова<sup>1</sup> А.Г.,  
Косинов<sup>2</sup> Д.А., Ширяева<sup>1</sup> Т.А.

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

<sup>2</sup>*Химический факультет ЮФУ, г. Ростов-на-Дону*

*inves@mail.ru*

Химические процессы, происходящие в смазочной среде в условиях граничного трения, приводят к формированию на трущихся поверхностях смазочных слоев сложной структуры, устраняющих металлический контакт поверхностей, резко снижающих коэффициент трения и износ, и, в определенных условиях, приводящих к реализации режима избирательного переноса. Правильный подбор компонентов смазочной среды в значительной мере определяет трибометрические характеристики смазочных композиций.

Компоненты смазочной среды являются исходными соединениями, которые наряду с металлами пар трения участвуют в трибохимических процессах формирования смазочных слоев. В последние годы для улучшения качества смазочных материалов широко используются добавки в виде наночастиц (нанопорошков) различного состава (металлы, оксиды, полимеры, углерод).

В работе была изучена возможность реализации процесса избирательного переноса при добавлении к минеральному маслу наноразмерных частиц смешанных оксидов меди-марганца, а также изучению влияния добавок комплексо- и пленкообразующих веществ на кинетику протекания этого процесса.

Известно, что введение комплексов переходных металлов в состав смазочных композиций значительно (до 10 и более раз) снижает коэффициент трения и приводит к реализации эффекта избирательного переноса. При этом на поверхностях трения образуется пленка, обеспечивающая низкие значения коэффициента трения.

Введение наноразмерного порошка смешанного оксида CuO-MnO<sub>2</sub> в минеральное масло снижает коэффициент трения в 2 раза и формирует пленку меди на поверхности. Добавление к этой композиции диоктилфталата приводит к уменьшению коэффициента трения на порядок, что соответствует реализации избирательного переноса.

На контактирующих поверхностях дополнительно образуется трибополимерная пленка, в состав которой входят карбоксильные группы, что доказано методом НПВО ИК-спектроскопии.

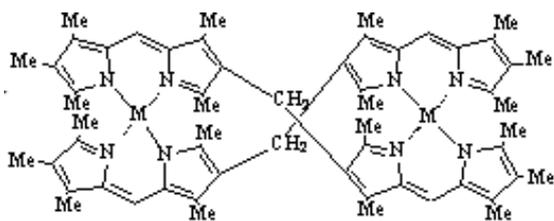
Введение лиганда существенно повышает противоизносные свойства композиции, что свидетельствует о важной роли процессов комплексообразования, подтверждающихся исследованиями методами УФ-спектроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа.

## **СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕЛИКАТОВ РЯДА *d*-МЕТАЛЛОВ С ДЕКАМЕТИЛЗАМЕЩЕННЫМ 3,3'-БИС(ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНОМ)**

Ксенофонтов А.А., Гусева Г.Б., Антина Л.А.,  
Вьюгин А.И., Антина Е.В.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново  
ivalex.09@mail.ru*

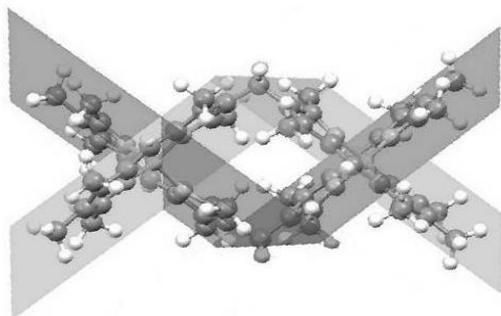
Молекулярный дизайн является приоритетным направлением развития молодой химии ациклических олигопирролов, содержащих несколько хромофорных дипирролилметеновых доменов. Особый интерес вызывают тетраденатные 3,3'-бис(дипирролилметеновые) N<sub>4</sub>-геликанды (H<sub>2</sub>L) и их устойчивые внутримолекулярные координационные соединения с *d*-металлами состава [M<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] с набором практически значимых спектрально-люминесцентных свойств. Наряду с синтезом, изучением строения и физико-химических свойств геликатов, особое значение имеет рассмотрение и предсказание молекулярного строения с помощью квантово-химических расчетов. Цель данной работы заключалась в подборе расчетного метода, геометрической оптимизации и анализа изолированных структур на примере геликатов кобальта(II), никеля(II), меди(II), цинка(II), кадмия(II) и ртути(II) с декаметилзамещенным 3,3'-бис(дипирролилметеном) состава [M<sub>2</sub>L<sub>2</sub>]:



$[M_2L_2]$ , где M:  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  
 $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$

С помощью программы Gaussian 09W проведены квантово-химические расчеты в РМ6 молекулярной структуры биядерных двуспиральных геликатов кобальта(II), никеля(II), меди(II), цинка(II), кадмия(II) и ртути(II) с декаметилзамещенным 3,3'-бис(дипирролилметеном) состава  $[M_2L_2]$ , оптимизированы длины связей M–N,  $M_1–M_2$ , величины двугранных углов, образованных связями N–M–N, диэдральные углы между дипирролилметеновыми плоскостями. Результаты расчета находятся в согласии с данными РСА [1, 2], полученными ранее для геликатов  $[Zn_2L_2]$  и  $[Co_2L_2]$ . Согласно данным РСА [1, 2] и полученным результатам расчета, в молекулах всех геликатов  $[M_2L_2]$  анионы тетрапирила  $L^{2-}$  находятся в «ridge-tile» конформации, что обеспечивает молекуле комплекса структуру «двойной спирали». В комплексе каждый атом металла координирован четырьмя донорными атомами азота двух лигандов (по два от каждого лиганда) с геометрией координационных узлов в виде искаженного тетраэдра.

Рис. 1. Молекулярная структура  $[Zn_2L_2]$  (метод РМ6)



В докладе обсуждаются влияние природы комплексообразователя на структурные характеристики бис(дипирролилметенатов), а также корреляции между длинами координационных связей и устойчивостью комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 12- 03- 97510-р\_центр\_а.

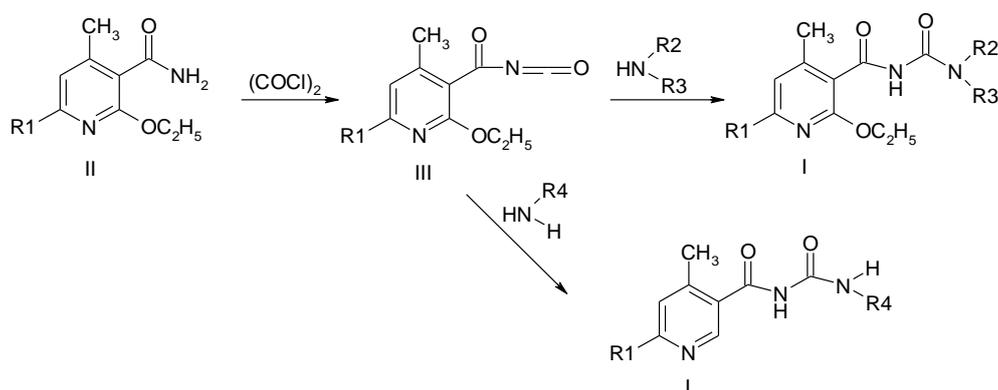
1. Thompson A., Dolphin D. // J. Org. Chem. 2000. V. 65. № 10. P. 7870–7877.
2. Berezin Mikhail B., Antina Elena V., Dudina Natalia A., Bushmarinov Ivan S., Antipin Mikhail Yu., Antina Lubov A., Guseva Galina B. // Mendeleev Commun. 2011. V. 21. P. 168.

## СИНТЕЗ ПИРИДАЦИЛМОЧЕВИН – ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ

Браун А.В., Собур А.Ю., Стрелков В.Д.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар  
*familybraun@mail.ru*

Большой интерес представляют комплексные соединения переходных металлов с карбоксил-, гидроксил- и азотсодержащими лигандами, так как эти вещества, а также препараты на их основе находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Известно, что пиридинкарбоновые кислоты, а также их производные действуют на растительные клетки и многие из них относятся к фунгицидам, гербицидам и регуляторам роста растений. Удобными прекурсорами в синтезе пиридацилмочевин I являются никотиновая кислота и её производные, в частности, замещённые амиды никотиновой кислоты II, методики синтеза которых базируются на доступном сырье. Взаимодействие никотинамидов II с оксалилхлоридом, в среде безводного диоксана, приводит к соответствующим пиридацилизоцианатам III, которые при взаимодействии с первичными и вторичными аминами, содержащие необходимые функциональные группы, приводит к образованию конечных пиридацилмочевин. Синтезированные соединения I охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа: ИК-; масс-спектроскопия; элементный анализ.



Наличие пиридинового фрагмента, амидной группы -CONH<sub>2</sub> позволяет предположить возможность образования комплексов с ионами металлов.

# ПРОДУКТЫ КОНДЕНСАЦИИ КОМПЛЕКСОВ Co(II), Ni(II), Cu(II) С 1,8-ДИАМИНОНАФТАЛИНОМ И ПРОИЗВОДНЫМИ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБИНОЛОВ

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

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

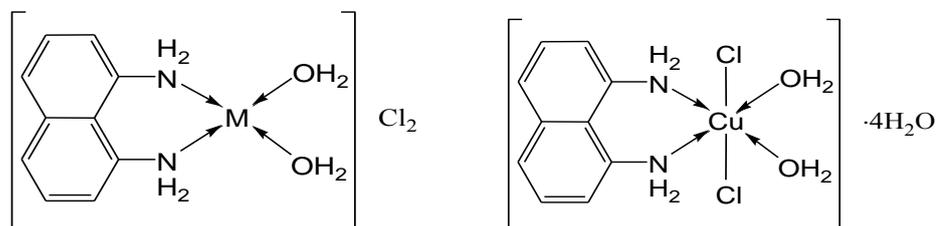
<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва;

<sup>3</sup>НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону

*lborn@ukr.net*

Известно, что при получении металлохелатов – продуктов конденсации успешно применяются комплексы 3d-металлов, в которых лиганды координированы через азот первичной аминогруппы.

Ранее [1] синтезированы и исследованы разными физико-химическими методами комплексы Co(II), Ni(II), Cu(II) с 1,8-диаминонафталином (А, Б, В, где М = Co(А), Ni(Б)):



Взаимодействием А, Б, В с бензоином, альдегидами: салициловым, 2-гидрокси-1-нафт-, изатином получены комплексы I – IV.

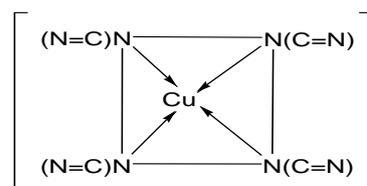
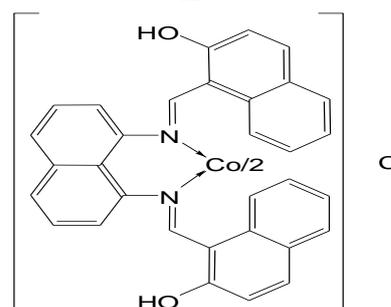
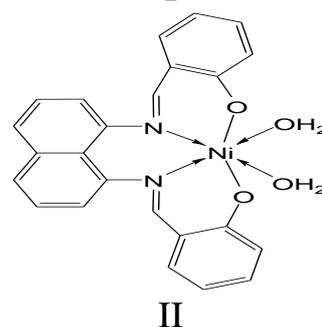
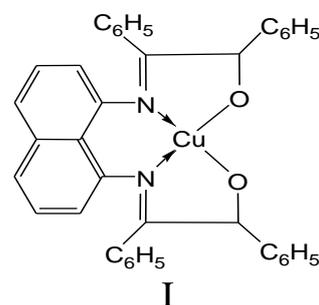
Соединения I – IV охарактеризованы методами элементного анализа, электропроводности, термогравиметрии, рентгенографии, измерения магнитной восприимчивости, спектроскопий (ИК и СДО). Состав координационной сферы I дополнительно подтвержден методом ЭПР и данными EXAFS-спектроскопии.

Лиганды в комплексах I – IV представляют собой продукты двойной конденсации: в их ИК-спектрах отсутствуют полосы  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ,  $\delta(\text{NH}_2)$  и появляются новые полосы  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ,  $\nu(\text{M}-\text{N})$ . В I,

II депротонированная гидроксигруппа альдегидного фрагмента участвует в координации, а в III она остается вакантной.

Комплекс I – моноядерный плоский квадрат -  $\mu_{\text{эфф.}} = 1,88$  М.Б., его величина не зависит от температуры. Спектр ЭПР I в ДМФА при 77 К содержит 4 линии СТС в параллельной и одну нерасщепленную линию ( $g_{\perp} = 2,058$ ) в перпендикулярной ориентации. Параметры спектра ЭПР:  $g_{\parallel} = 2,204$ ,  $A_{\parallel} = 164,0 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ , которые соответствуют комплексам с окружением донорных атомов  $[\text{CuN}_2\text{O}_2]$  [2]. Строение координационного узла в I подтверждено методом EXAFS-спектроскопии. Найдено, что в комплексе первую координационную сферу атомов меди составляют четыре атома лигандов N/O на расстоянии 2,00 Å, характерные для комплексов меди с плоским полиэдром.

II – неэлектролит, III, IV – трехионные электролиты; по данным СДО II – октаэдр  $[\text{NiN}_2\text{O}_2]$ , III – тетраэдр  $[\text{CoN}_4]$ , IV - плоский квадрат  $[\text{CuN}_4]$ .



1. Скороход Л.С., Сейфуллина И.И., Власенко В.Г., Пирог И.В. // Коорд. химия. – 2007. – Т.33, № 5. – С. 338 – 344.

2. Ракитин Ю.В., Ларин Г.М., Минин В.В. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений. – М.: Наука, 1993. – 399 с.

# РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ И СПЕКТРАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ N-НИТРОЗО-N- БЕНЗИЛГИДРОКСИЛАМИНА

Сергиенко В.С., Полякова И.Н., Страшнова С.Б.,

Али Шейх Бостанабад, Ковальчукова О.В.

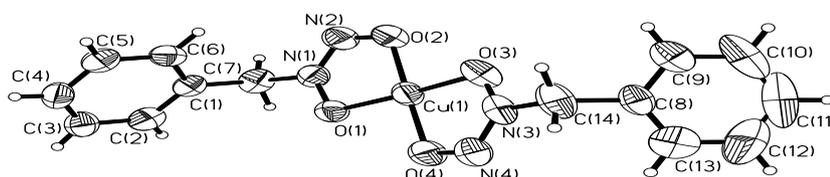
*Институт общей и неорганической химии*

*им. Н.С. Курнакова РАН, Москва;*

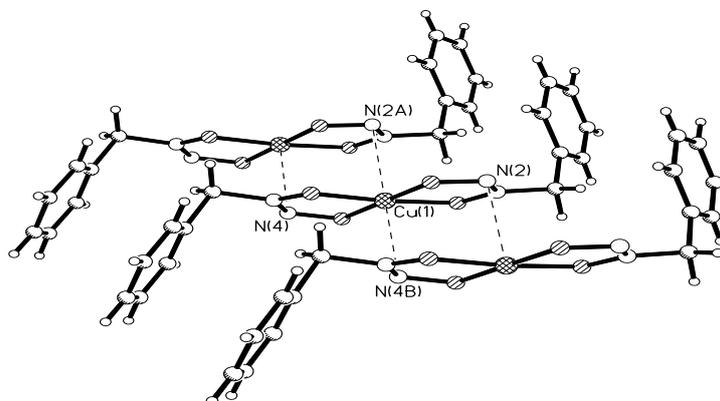
*Российский университет дружбы народов, г. Москва*

*sergienko@igic.ras.ru*

Взаимодействием раствора калиевой соли N-нитрозо-N-бензилгидроксиламина (KBGA) с хлоридом меди выделены и изучены методом РСА кристаллы медного комплекса  $\text{Cu}(\text{BGA})_2$ ,



Показано, что лиганды координируются бидентатно через атомы кислорода нитрозогрупп ( $\text{Cu}-\text{O}$  1.896-1.921 Å), образуя пятичленные хелатные циклы. В кристалле комплексы формируют стопки с межмолекулярной координацией атомов меди через атомы азота соседних комплексов ( $\text{Cu}\dots\text{N}$  3.118 и 3.306 Å). Таким образом, координацию меди можно рассматривать как сильно вытянутую тетрагонально-бипирамидальную (4+2).



Проведено детальное отнесение ИК спектров поглощения KBGA и  $\text{Cu}(\text{BGA})_2$ .

ЭСП этанольного раствора KBGA характеризуется интенсивной полосой поглощения в области 252 нм. Спектрофотометрическое титрование раствором хлорида меди позволило определить константу комплексообразования  $\text{Cu}(\text{BGA})_2$ , равную  $3.43 \cdot 10^8$ . Рассчитанный состав комплексов в растворе и в кристалле одинаков 1:2. Реакция комплексообразования сопровождается небольшим гипсохромным сдвигом ДП на 20 нм, наличие изобестических точек в спектре свидетельствует о равновесном переходе системы лиганд  $\div$  комплекс.

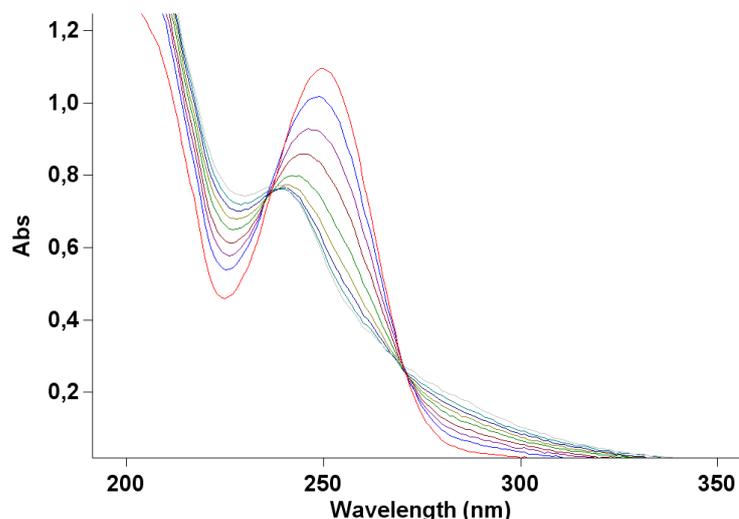


Рис.1 Титрование водного раствора KBGA( $10^{-4}$  М) раствором  $\text{CuCl}_2$ ( $10^{-2}$ )

## СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОНФОРМАЦИОННЫХ ИЗОМЕРОВ ДИМЕТОКСИКАЛИКС[4]АРЕНА ПО ДАННЫМ КВАНТОВО–ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Суров О.В., Крестьянинов М.А., Воронова М.И.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново  
ovs@isc-ras.ru*

Среди большого числа макроциклических объектов супрамолекулярной химии каликсарены занимают особое место, благодаря их способности к селективному комплексообразованию, переносу заряда и каталитическим свойствам. Легкость их функционализации позволяет эффективно использовать эти макроциклы в качестве молекулярной платформы для создания предорганизованных

трехмерных рецепторных структур и супрамолекулярных ансамблей. Интерес к широкому спектру производных, получаемых химической модификацией периферии, дополняется интересными конформационными свойствами каликсаренов. В растворе может существовать динамическое равновесие между стереоизомерами в различной конформации, вызванное возможностью вращения ароматических колец макроцикла.

Проведены оптимизация структуры и расчет электронных спектров поглощения (ЭСП) конформеров 25,27-диметокси-26,28-дигидроксиликалкс[4]арена методом теории функционала плотности с использованием гибридного функционала B3LYP в пакете программ Gaussian 09. Сравнение расчетных ЭСП с экспериментальными в различных растворителях (метанол, этанол, пропанол, 1-бутанол, дихлорметан, *n*-гексан, циклогексан, ацетонитрил, диметилсульфоксид, диметилформамид, диоксан, тетрагидрофуран) позволяет сделать вывод, что в изученных растворах в равновесии находятся два основных конформера: *конус* и *1,3-альтернат*.

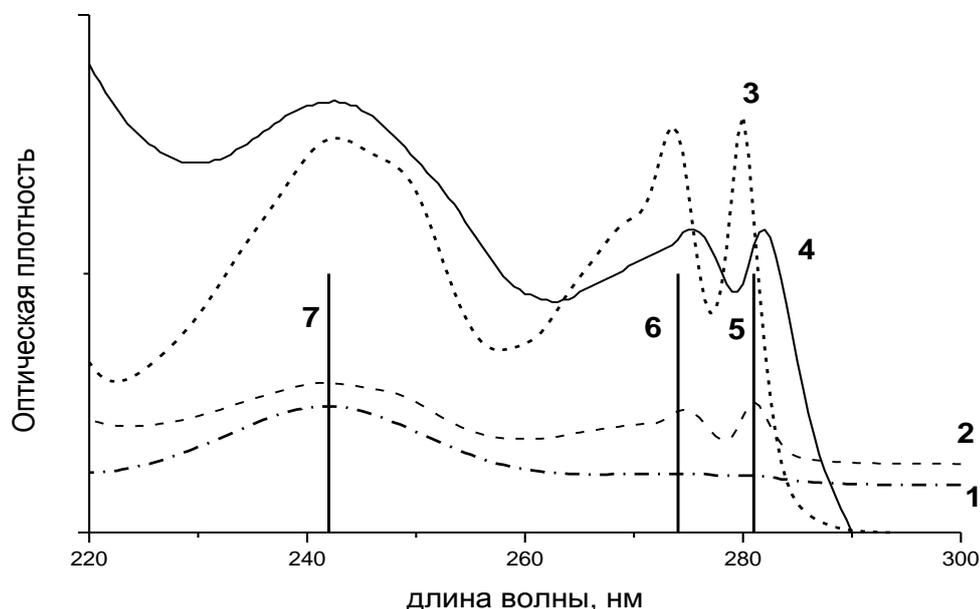


Рис. ЭСП 25,27-диметокси-26,28-дигидроксиликалкс[4]арена: 1 – пленка из *n*-гексана; 2 – раствор в *n*-гексане; 3 – раствор в этаноле; 4 – пленка из этанола; 5, 6 и 7 – наиболее интенсивные полосы расчетных спектров конформеров, соответственно, *конус 1* (одна метоксигруппа направлены внутрь полости, другая – наружу); *конус 2* (обе метоксигруппы направлены наружу); *1,3-альтернат*.

Анализ ЭСП пленок, полученных при упаривании растворов, показывает, что в отличие от остальных растворителей кристаллизация из циклогексана или *n*-гексана может приводить к образованию молекулярных кристаллов, в которых молекулы каликсарена находятся в конформации 1,3-альтернат. Для проверки этого предположения в настоящее время ведется работа по расшифровке структуры монокристаллов 25,27-диметокси-26,28-дигидроксиликакс[4]арена, выращенных из растворов в циклогексане и *n*-гексане.

## ГЕТЕРОЯДЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР В ПРИМЕНЕНИИ К ТРИС-ДИОКСИМАТНЫМ КОМПЛЕКСАМ Fe(II)

Ельцов<sup>1</sup> И.В., Вершинин<sup>2</sup> М.А., Бурдуков<sup>2</sup> А.Б.

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

<sup>2</sup>Институт неорганической химии

им. А.Н. Николаева СО РАН, г. Новосибирск

*eiv@fen.nsu.ru*

Трис-диоксиматные клатрохелатные комплексы металлов являются классом соединений, химия которых интенсивно изучается в последние годы. Определяющий вклад в эти работы вносится отечественными исследователями; недавно издана монография, суммирующая основные результаты последних лет [1]. В настоящее время проводятся исследования, ставящие целью варьирование химических и физико-химических свойств этих соединений посредством включения новых функций в клатрохелатный остов.

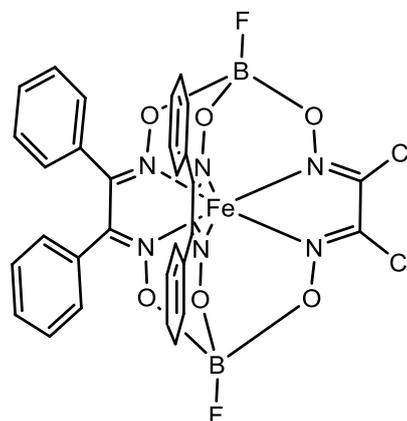


Рис. 1. Модельный трис-диоксиматный клатрохелат  $\text{FeBd}_2\text{GmCl}_2(\text{BF})_2$

Данная работа посвящена физико-химическому исследованию продуктов модификации трис-диоксиматного клатрохелата  $\text{FeBd}_2\text{GmCl}_2(\text{BF})_2$  (**1**), где Bd и GmCl<sub>2</sub> являются, соответственно, анионами бензилдиоксима и дихлордиоксима

(рис. 1). Данный клатрохелат является модельным объектом в исследовании химических и физико-химических свойств данного класса соединений. Защита двух диоксиматных фрагментов инертными фенильными заместителями позволяет исследовать процессы, селективно проходящие только на одном ребре каркаса.

Недавно нами сообщалось об обнаружении свободно-радикального механизма замещения атомов хлора на ребре  $\{GmCl_2\}$  соединения **1** [2]. Были описаны продукты моно- и дизамещения на фрагменты 1,4-диоксана, а также продукт монозамещения на фрагмент тетрагидрофурана [2, 3]. В настоящей работе детально представлены строение и спектральные характеристики полученных продуктов.

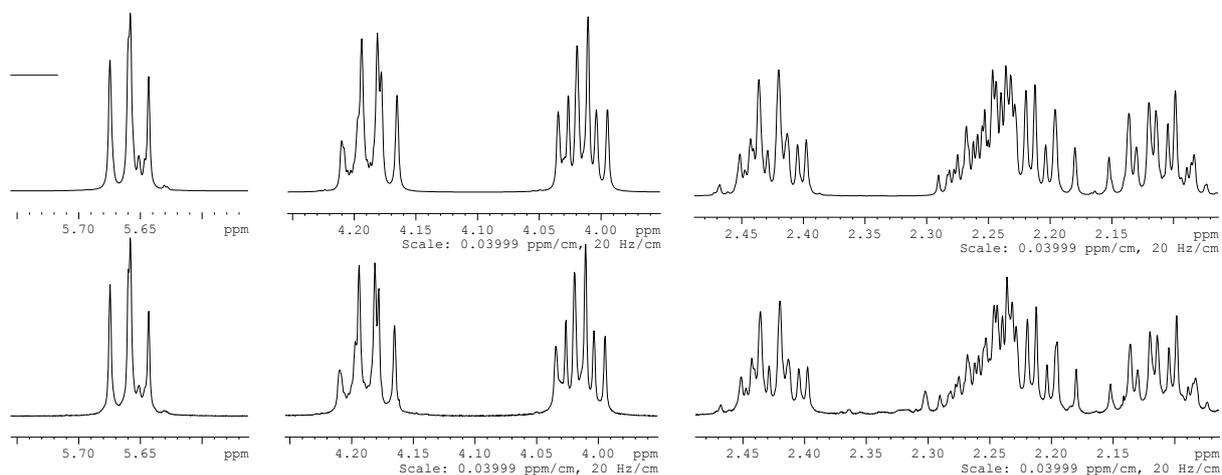


Рис. 2. Сравнение расчетного (вверху) и экспериментального (внизу) спектра  $^1H$ -ЯМР  $FeVd_2(Cl(THF)Gm)(BF)_2$ .

В работе были использованы как экспериментальные методики гетероядерной спектроскопии ЯМР, так и расчетные подходы для определения и уточнения констант спин-спинового взаимодействия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 10-03-00403 и 12-03-90706).

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

2. M.A. Vershinin et al. // Polyhedron – V. 30, 7, 2011, pp. 1233-1237.

3. M.A. Vershinin et al. // Макрогетероциклы – Т.5, 1, С. 11-16.

**ПОЛИДЕНТАТНЫЕ ЛИГАНДЫ НА ОСНОВЕ  
ПРОИЗВОДНЫХ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА  
В КОМПЛЕКСАХ Ni(II)**

Кубасов<sup>1,2</sup> А.С., Матвеев<sup>1,2</sup> Е.Ю., Ретивов<sup>3</sup> В.М., Полякова<sup>1</sup> И.Н.,  
Жижин<sup>1,2</sup> К.Ю., Кузнецов<sup>1,2</sup> Н.Т.

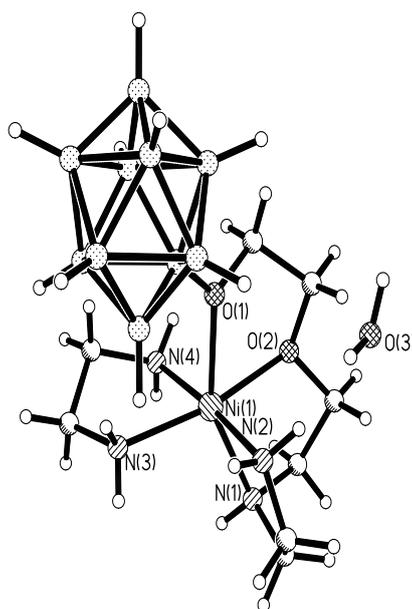
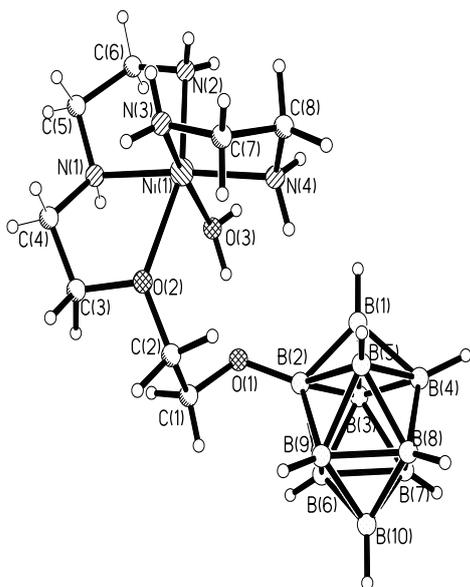
<sup>1</sup>*Институт общей и неорганической химии  
им. Н.С.Курнакова РАН, г. Москва;*

<sup>2</sup>*Московская государственная академия тонкой химической  
технологии им. М.В.Ломоносова, г. Москва,*

<sup>3</sup>*ФГУП “ИРЕА”, Москва  
fobosax@mail.ru*

В данной работе представлены новые реакции функционализации клозо-декаборатноаниона. Они основаны на нуклеофильных процессах раскрытия циклического заместителя в 2-(1,4-диоксаний)-клозо-декаборатном анионе с помощью этилендиамина в среде этанола. В результате реакций происходит раскрытие циклического заместителя и присоединение пendantsкой группы с образованием связи углерод-азот. При этом образуются два продукта с различным катионным составом:  $(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]$  и  $(\text{Cu}_4\text{N})_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]$ . Полученные соединения могут выступать в качестве лигандов за счет атомов кислорода спейсерной цепи и гетероатомов пendantsких групп.

При взаимодействии производного с этилендиаммониевым (2+) катионом с солями никеля (II) в водном растворе образуются комплексы хелатного типа, строение которых определено по данным РСА. Полученные соединения являются гидратными изомерами. Кроме того, подобные координационные соединения могут быть получены путем взаимодействия водного раствора этилендиаммониевой соли с карбонатом никеля (II), при этом равновесие реакции комплексообразования полностью смещается в сторону продуктов за счет перехода карбонат-иона в углекислый газ.



Состав и строение полученных комплексов установлены на основании данных элементного анализа, ИК-,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{11}\text{B}$  ЯМР-спектроскопии, ИСР масс-спектрометрии.

Работа выполнена при поддержке РФФИ № 10-03-00397 и №11-03-00904 и гранта МД-3876.2011.3

## ВЛИЯНИЕ НЕМОСТИКОВЫХ ДОНОРНЫХ АТОМОВ НА ВЕЛИЧИНУ ОБМЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ МЕДИ(II) С АЦИЛГИДРАЗОНАМИ НА ОСНОВЕ 2,6-ДИФОРМИЛФЕНОЛА

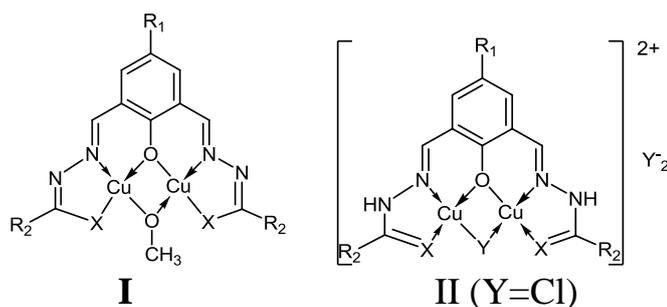
Щербakov<sup>1</sup> И.Н., Левченков<sup>2</sup> С.И., Луков<sup>1</sup> В.В., Коган<sup>1</sup> В.А.

<sup>1</sup>Южный Федеральный Университет, г. Ростов-на-Дону

<sup>2</sup>Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону

*shcherbakov@sfedu.ru*

Экспериментально было отмечено, что комплексы типа I и II с  $\text{X}=\text{S}$  в сравнении с комплексами  $\text{X}=\text{O}$  характеризуются большим по величине обменом антиферромагнитного типа [1].



В рамках приближения «нарушенной симметрии» (уровень теории B3LYP/6-311G\*) проведено моделирование обменного взаимодействия в комплексах типа I и II (X=O, S, Se, Y=Cl). Вычисленные методом «нарушенной симметрии» параметры обмена не только хорошо воспроизводят отмеченную тенденцию изменения экспериментальных величин, но и достаточно близки к ним по абсолютной величине (таблица 1).

Таблица 1. Сопоставление рассчитанных и экспериментальных значений  $2J$  ( $\text{см}^{-1}$ )

Стр-ра	X	$2J_{\text{расч}}, \text{см}^{-1}$	$2J_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$
I	O	-461	-336
I	S	-671	<-700
I	Se	-721	-
II	O	-60	-39
II	S	-226	-262
II	Se	-321	-329

Все комплексы являются практически плоскими, за исключением метоксидного мостика в комплексах типа I, атом кислорода которого заметно пирамидализован (сумма валентных углов составляет  $351.3^\circ$ ,  $353.6^\circ$  и  $351.7^\circ$  для комплексов с X = O, S, Se, соответственно). Интересно, что валентный угол Cu-O-Cu в обменном фрагменте при феноксидном атоме кислорода, часто используемый как основной геометрический параметр при поиске магнетоструктурных корреляций в комплексах данного типа, практически не изменяется, несмотря на значительное варьирование параметра обмена  $2J$  ( $98.2^\circ$ ,  $98.1^\circ$  и  $98.2^\circ$ , соответственно).

Из результатов проведенных расчетов можно сделать важный вывод о нелокальности обменного взаимодействия в биядерных комплексах меди(II), которое не определяется только лишь природой и состоянием мостиковых групп, соединяющих ионы металла (каналов «сверхобмена»). Значительная делокализация магнитных СМО приводит к тому, что обменные взаимодействия являются существенно молекулярным свойством, и для их исследования необходимым является точный квантово-химический расчет электронного распределения в неусеченных, наиболее близких к реальным, структурах.

1. Коган В.А., Луков В.В. // Координац. химия. - 1998. - Т.24. - С. 189

## **ЯДЕРНО-НЕЗАВИСИМЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ СДВИГ И ДИАМАГНЕТИЗМ КОМПЛЕКСОВ**



Федоров В.Е., Козлова С.Г., Рыжиков М.Р., Габуда С.П.

*Институт неорганической химии СО РАН, г. Новосибирск,  
Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск,  
fed@niic.nsc.ru*

Комплексы  $[\text{Mo}_6\text{Q}_8]^{n-}$  рассматриваются в качестве «строительных блоков» фаз Шевреля – тройных халькогенидов молибдена с общей формулой  $M_x\text{Mo}_6\text{Q}_8$  (Q=S, Se, Te) [1]. Особый интерес в фазах Шевреля вызывают эффекты, связанные со сверхпроводимостью. При допировании соединений  $\text{Mo}_6\text{X}_8$  (S, Se) атомами Sn и Pb критическая температура достигает 15 К при критическом магнитном поле  $H \approx 60$  Тл. В связи с этим фазы Шевреля считаются возможными кандидатами для создания на их основе сверхпроводящих магнитов.

Детальную информацию о характере наведенных магнитных полей при размещении образцов во внешнем магнитном поле можно получить из анализа данных ядерного магнитного резонанса по магнитному экранированию ядер  $^{33}\text{S}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{125}\text{Te}$  диамагнитных лигандов в составе фаз Шевреля и родственных соединений, а также теоретических расчетов констант магнитного экранирования.

В настоящей работе для исследования эффектов магнитного экранирования на молекулярном уровне был привлечен метод

анализа основанный на расчете ядерно-независимого химического сдвига (NICS) [2, 3]. Мы исследовали отдельные молекулярные комплексы  $\text{Mo}_6\text{Q}_8$  и комплексы  $[\text{Mo}_6\text{Q}_8]^{4-}$ , которые можно рассматривать как модельные системы при допировании фаз Шевреля атомами металла [4] (таблица 1). Численные значения увеличиваются в два раза и более, когда заряд на кластере  $[\text{Mo}_6\text{Q}_8]^{n-}$  увеличивается по абсолютной величине, как это происходит в тройных соединений. Можно предположить, что обнаруженный эффект играет решающую роль в высокой устойчивости  $\text{MMo}_6\text{Q}_8$  ( $\text{M}=\text{Pb}, \text{Sn}$ ) и значениях критических сверхпроводящих токов и сопутствующих магнитных полей.

Таблица. Результаты расчетов NICS в характерных критических точках Бейдера комплексов  $[\text{Mo}_6\text{Q}_8]^{n-}$ .

	$\text{Mo}_6\text{S}_8$	$[\text{Mo}_6\text{S}_8]^{4-}$	$\text{Mo}_6\text{Se}_8$	$[\text{Mo}_6\text{Se}_8]^{4-}$	$\text{Mo}_6\text{Te}_8$	$[\text{Mo}_6\text{Te}_8]^{4-}$
{M-Q-M} (rcp)	-14.77	-46.68	-9.89	-43.62	2.80	-26.68
{M-M-M} (rcp)	-47.51	-122.70	-40.25	-117.01	-19.15	-113.83
{QM <sub>3</sub> } (ccp)	-18.98	-60.63	-12.52	-53.39	4.04	-48.43
{M <sub>6</sub> } (ccp)	-77.08	-169.72	-71.56	-166.37	-51.60	-166.30

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 11-03-00637 и 12-03-00158).

1. R. Chevrel, P. Gougeon, M. Potel, M. Sergent, Ternary Molybdenum Chalcogenides: A Route to New Extended Clusters, *J. Solid State Chem.* **1985**, *57*, P. 25.

2. S.P. Gabuda, S.G. Kozlova, A.G. Lundin, NMR in Van Vleck magnets and intermolecular interactions in molecular crystal and Chevrel phases, *Physics-Uspekhi.* **2011**, *181(5)*, P. 521.

3. P.v-R. Schleyer, Ch. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N.J.R.v-E. Hommes, Nucleus-Independent Chemical Shifts: A Simple and Efficient Aromaticity Probe, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, P. 6317.

4. A.C. Tsipis, C.A. Tsipis, Hydrometal Analogues of Aromatic Hydrocarbons: A New Class of Cyclic Hydrocoppers(I). *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, P. 1136.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ *ТРАНС*- [Ru<sup>15</sup>NO(<sup>15</sup>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(<sup>15</sup>NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH] В АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ ЯМР <sup>15</sup>N

Кабин Е.В., Емельянов В.А., Ткачев С.В., Воробьев В.А.  
Институт неорганической химии СО РАН, г. Новосибирск  
*john\_kabin@ngs.ru*

При моделировании состояния рутения в нитритно-нитратных азотнокислых растворах отходов переработки отработанного ядерного топлива нами было идентифицировано методом ЯМР <sup>15</sup>N 15 комплексных форм нитрозорутения [1] и предложена схема взаимопревращений этих комплексов, содержащих в своем составе нитро-, нитрито- и нитратогруппы.

Для подтверждения наличия всех этих классов комплексных соединений в азотнокислых растворах и адекватности предложенной схемы нами была выбрана более простая модель. В силу того, что нитрозоамминокомплексы рутения в разбавленных азотнокислых растворах при комнатной температуре сохраняют координированный аммиак [2, 3], это позволяет значительно сократить число комплексных форм в растворе и облегчает интерпретацию спектров ЯМР.

Целью настоящей работы являлось изучение поведения *транс*-[Ru<sup>15</sup>NO(<sup>15</sup>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(<sup>15</sup>NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH] в азотнокислых растворах методом ЯМР <sup>15</sup>N: идентификация доминирующих комплексных форм рутения в зависимости от C(H<sup>15</sup>NO<sub>3</sub>), оценка кинетических и термодинамических параметров для процесса координации нитрат-иона.

В ходе проведенного исследования определены доминирующие в этом растворе комплексные формы рутения (рис. 1.). Оценена константа равновесия процесса комплексообразования с нитрат-ионом для формы **В**:



Величина константы сопоставима со значениями, полученными для процесса координации нитрат-ионов к нитроаквакомплексам:

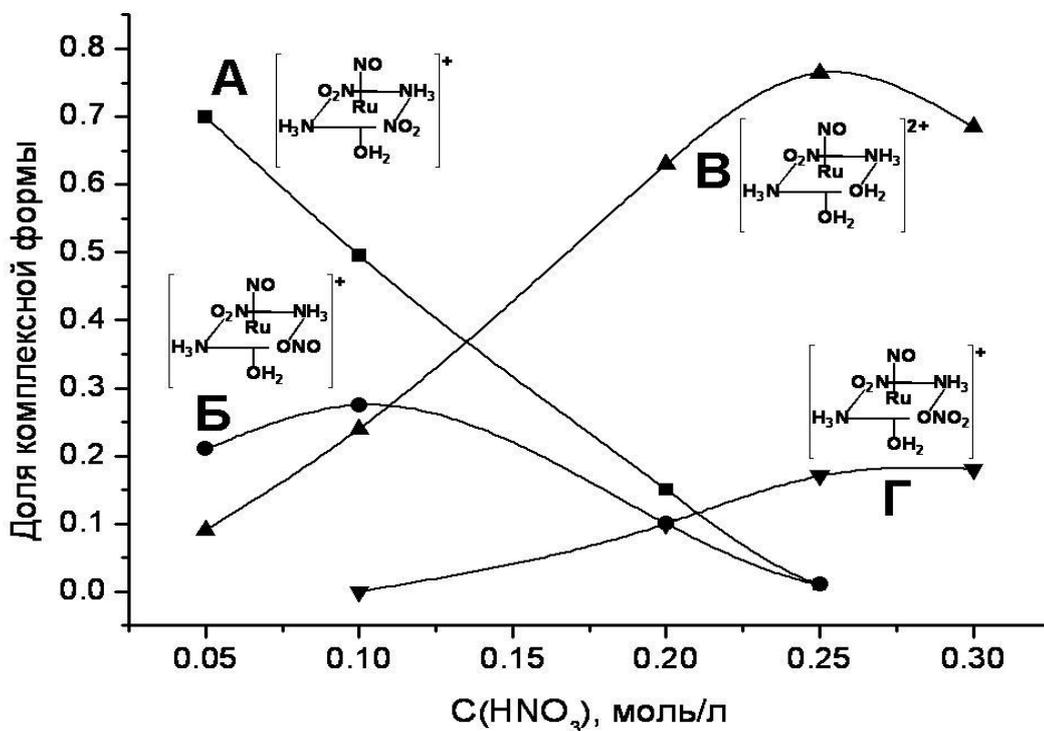
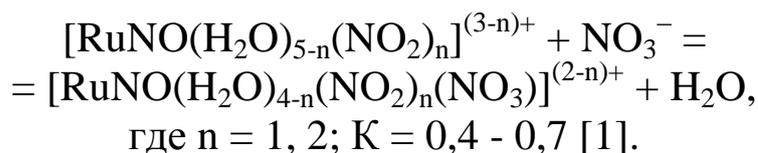


Рис. 1. Динамика изменения распределения рутения по комплексным формам в азотнокислых растворах *транс*- $[\text{Ru}^{15}\text{NO}(\text{NO}_2)_2(\text{NO}_3)\text{OH}]$  ( $C_{\text{Ru}} = 0,1$  моль/л) в ходе эксперимента

Полученные результаты подтверждают наличие нитро-, нитрито- и нитратокомплексов нитрозорутения в нитритно-нитратных азотнокислых растворах и свидетельствуют об адекватности предложенной нами ранее схемы превращений.

*Работа выполнена в рамках проекта 5.8.2 ОХНМ РАН и ГК № 02.740.11.0628.*

1. Кабин Е.В., Емельянов В.А., Ткачев С.В. и др. Тезисы докладов VIII Международной конференции “Спектроскопия координационных соединений”. 2011. - С. 54;

2. Ильин М.А., Кабин Е.В., Емельянов В.А. и др. // Журн. структурн. хим. - 2009. - Т. 50, № 2. - С. 341;

3. Кабин Е.В., Емельянов В.А., Воробьев В.А. и др. // Журн. неорганич. хим. - 2012. - Т. 57, № 8. - С. 1225.

# СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ИК-СПЕКТРЫ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА (III) С N,N- ХЕЛАТИРУЮЩИМИ ЛИГАНДАМИ

Ахмадуллина<sup>1</sup> Н.С., Борисова<sup>2</sup> А.О., Гарбузова<sup>2</sup> И.А.,  
Локшин<sup>2</sup> Б.В., Шишилов<sup>3</sup> О.Н.

<sup>1</sup> *Институт металлургии и материаловедения  
им. А.А. Байкова РАН, г. Москва;*

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

<sup>3</sup> *Институт общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова, г. Москва  
igarbuz@ineos.ac.ru*

Обработкой карбоксилатами серебра в ледяной уксусной кислоте при 80–100<sup>0</sup>С соответствующих хлоридных комплексов золота (III) [(L)AuCl<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> синтезированы новые четырехкоординационные карбоксилатные комплексы золота (III) с N,N-хелатирующими лигандами [(L)Au(RCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> (R= CH<sub>3</sub>, CMe<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>) (L = 1,10-фенантролин, 2,2'-бипиридин). Показано, что устойчивость комплексов сильно зависит от заместителя R. Устойчивость комплексов уменьшается при переходе от донорных заместителей к акцепторным.

Также синтезированы и изучены пятикоординационные комплексы золота (III) состава LAuCl<sub>3</sub> (L – 2,9-диметил-1,10-фенантролин, 2,2'-бихинолин). Из реакций этих соединений с карбоксилатами серебра не удалось выделить устойчивых идентифицируемых продуктов.

Для комплексов [(bipy)Au(OAc<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> и (2,9-Me<sub>2</sub>-phen)AuCl<sub>3</sub> выполнены рентгеноструктурные исследования монокристаллов.

Все полученные комплексы охарактеризованы методом ИК-спектроскопии. Проведены квантово-химические расчеты (метод DFT-PBE, пакет программ PRIRODA6) оптимальной геометрии и колебательных спектров. Согласно ИК спектрам [1], комплексы содержат терминальные карбоксилатные группы R-C(O)O–, связанные с атомом золота по атому кислорода одинарной связи C–O. В ИК-спектре смещение частоты  $\nu(C=O)$  относительно соответствующей кислоты RC(O)OH минимально и составляет

50–20  $\text{cm}^{-1}$ . Величина смещения не коррелирует с прочностью связи Au–O и максимальна для комплексов с  $\text{R}=\text{CF}_3$ .

Проведен тщательный анализ длинноволновых ИК спектров синтезированных комплексов (рис. 1), где расположены полосы валентных колебаний Au–Cl ( $360\text{--}380\text{ cm}^{-1}$ ), Au–O ( $330\text{--}350\text{ cm}^{-1}$ ), Au–N ( $440\text{--}410\text{ cm}^{-1}$ ) и деформационных колебаний аниона  $\text{BF}_4^-$  ( $\sim 520\text{ cm}^{-1}$ ). Исследована зависимость спектров от лиганда L.

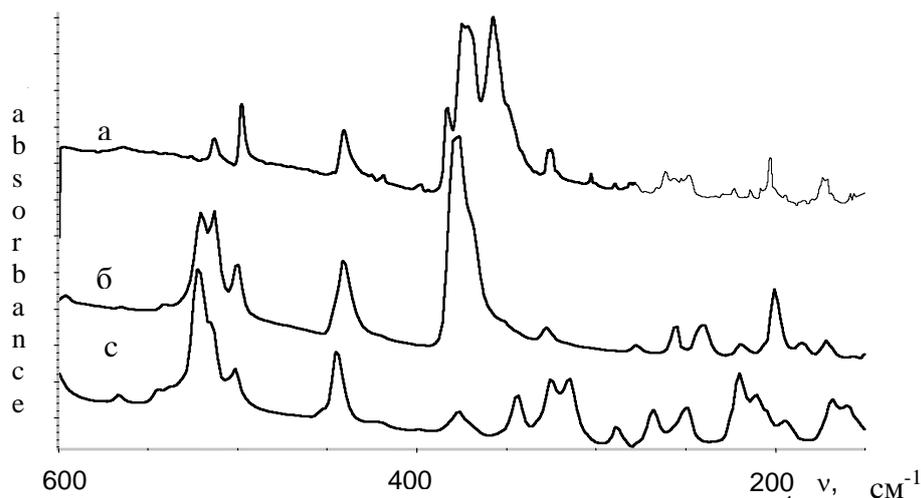


Рис.1 ИК спектры  $[(\text{phen})\text{AuCl}_2]\text{Cl}$  (а),  $[(\text{phen})\text{AuCl}_2]\text{BF}_4$  (б),  $[(\text{phen})\text{Au}(\text{OAc}_2)_2]\text{BF}_4$  (с).

Новые карбоксилатные комплексы золота с N,N-хелатирующими лигандами могут найти применение в гомогенном и гетерогенном катализе [2].

Авторы выражают благодарность Совету по грантам Президента РФ для поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (грант МК-977.2012.3).

1 Накамото К. «ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений» Москва «Мир» 1991. с.258

2. Gorin D.J., Sherry B.D., Toste F.D. // Chem. Rev. 2008. V. 108. P. 3351.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ЦИКЛОСИЛАНОВ $\text{Si}_4\text{Ph}_8$ И $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Даниленко Т.Н., Власенко В.Г., Татевосян М.М., Полякова Д.Ю.

*НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону*

*tdanil1982@yandex.ru*

Методами рентгеновской эмиссионной спектроскопии и квантовохимических расчетов проведено детальное исследование характеристик химической связи в соединениях  $\text{Si}_4\text{Ph}_8$  (октафенилтетрациclosилан) и  $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$  (декафенилпентациclosилан).

Рентгеновские эмиссионные  $\text{SiK}\beta_1$ -спектры, исследуемых соединений  $\text{Si}_4\text{Ph}_8$  и  $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$  получены на рентгеновском спектрографе ДРС-2М. Регистрация экспериментальных  $\text{SiK}\beta_1$ -спектров производилась фотометодом, с дальнейшей компьютерной обработкой спектрограмм.

$\text{SiK}\beta_1$ -спектр обусловлен электронными переходами на предварительно ионизированный  $1s$ -уровень кремния. Такие электронные переходы подчинены дипольным правилам отбора, в связи с чем, в  $\text{SiK}\beta_1$ -спектрах проявляются только те валентные молекулярные уровни, которые образованы с участием  $3p$ -электронов кремния. При этом интегральные интенсивности компонентов спектра пропорциональны  $\text{Si } 3p$ -заселённостям МО соединения. Это обстоятельство позволяет определить степень участия атома кремния в химических связях по тонкой структуре  $\text{SiK}\beta_1$ -спектров [1, 2].

На основе проведенных расчётов методом функционала плотности определены энергии и состав МО соединений  $\text{Si}_4\text{Ph}_8$  и  $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$ , построены распределения плотностей электронных состояний и теоретические рентгеновские  $\text{SiK}\beta_1$ -спектры (рис.1). Для квантовохимических расчетов взяты гибридный обменно-корреляционный функционал B3LYP и стандартный базис 6-311G\*\*. Расчеты выполнены с использованием программы Gaussian-03.

По результатам проведенных квантовохимических расчётов определены энергетическая структура валентной области, типы

химических взаимодействий, обеспечивающих Si-Si и Si-Ph СВЯЗИ.

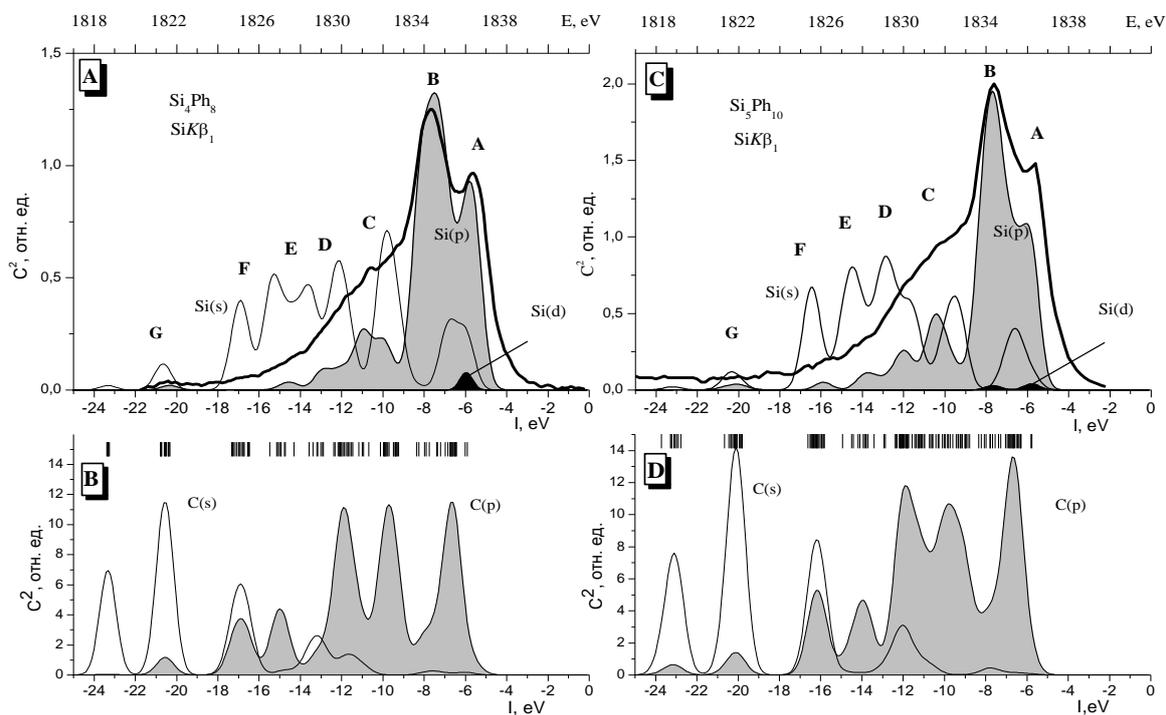


Рис. 1. Экспериментальные и теоретический  $\text{SiK}\beta_1$ -спектры и распределения плотностей электронных состояний  $\text{Si}(s,p,d)$  и  $\text{C}(s,p)$  в валентной полосе в  $\text{Si}_4(\text{Ph})_8$  и  $\text{Si}_5(\text{Ph})_{10}$

Совместный анализ тонкой структуры экспериментальных и теоретических  $\text{SiK}\beta_1$ -спектров и распределения плотностей электронных состояний (DOS) в валентной полосе исследуемых соединений показал, что высокоэнергетическая область  $\text{SiK}\beta_1$ -спектров (компонент **A**  $E=1836.5$  эВ) определяется  $\sigma$ -связями кремний-кремний и  $\pi$ -связями кремний-фенил.

Основной максимум  $\text{SiK}\beta_1$ -спектров (компонент **B**  $E=1834.5$  эВ) формируется за счет  $p_\sigma\text{Si-C(Ph)}$  взаимодействий, тогда как низкоэнергетическая область спектра (компоненты **D-G**) определяется  $s_\sigma\text{Si-C(Ph)}$  химическими связями.

1. Шуваев А.Т., Татевосян М.М., Копылов В.М. и Харабаев Н.Н. // Теор. и exper. химия, -1984. т. 20. - с. 369.

2. Татевосян М.М., Власенко В.Г., Даниленко Т.Н., Швачко О.В. Тезисы докладов VIII Международной конференции "Спектроскопия координационных соединений". г.Туапсе, 2011. - с. 133.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ГЕКСАМЕТИЛДИСИЛОКСАНА МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Татевосян М.М., Власенко В.Г., Даниленко Т.Н., Полякова Д.Ю.

*НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону*

*mmtat@yandex.ru*

Гексаметилдисилоксан  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$  имеет широкое практическое применение, являясь, например, одним из исходных веществ для создания устойчивых антиадгезионных слоев, в микроэлектронике используется для обработки поверхности кремниевых подложек при микролитографии, в кремнийорганическом синтезе как прекурсор для получения полимеров. Такие практически значимые свойства определяются электронным строением этого соединения. Одним из основных методов исследования электронного строения соединения является метод рентгеновской эмиссионной спектроскопии. В настоящей работе проведен анализ рентгеновского эмиссионного  $\text{SiK}\beta_1$ -спектра  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ . Тонкая структура  $\text{SiK}\beta_1$ -спектра  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$  обусловлена дипольными электронными переходами с валентного  $3p$ -уровня кремния на предварительно ионизированный  $1s$ -уровень.

На основе расчёта методом функционала плотности определена электронная структура и состав МО исследуемого соединения, построен теоретический  $\text{SiK}\beta_1$ -спектр. Интегральные интенсивности компонентов теоретического спектра пропорциональны  $\text{Si } 3p$ -заселенностям МО соединения. Для расчетов были использованы программа Gaussian-03, гибридный B3LYP функционал и 6-311G\*\* базис.

На рисунке 1 приведены экспериментальный рентгеновский эмиссионный  $\text{SiK}\beta_1$ -спектр  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$  и парциальные распределения электронной плотности различной симметрии для всех атомов входящих в молекулу. Сопоставление экспериментального  $\text{SiK}\beta_1$ -спектра с теоретическим, демонстрирует, что проведенный нами расчет хорошо передает форму, а также энергетическую структуру  $\text{SiK}\beta_1$ -спектра.

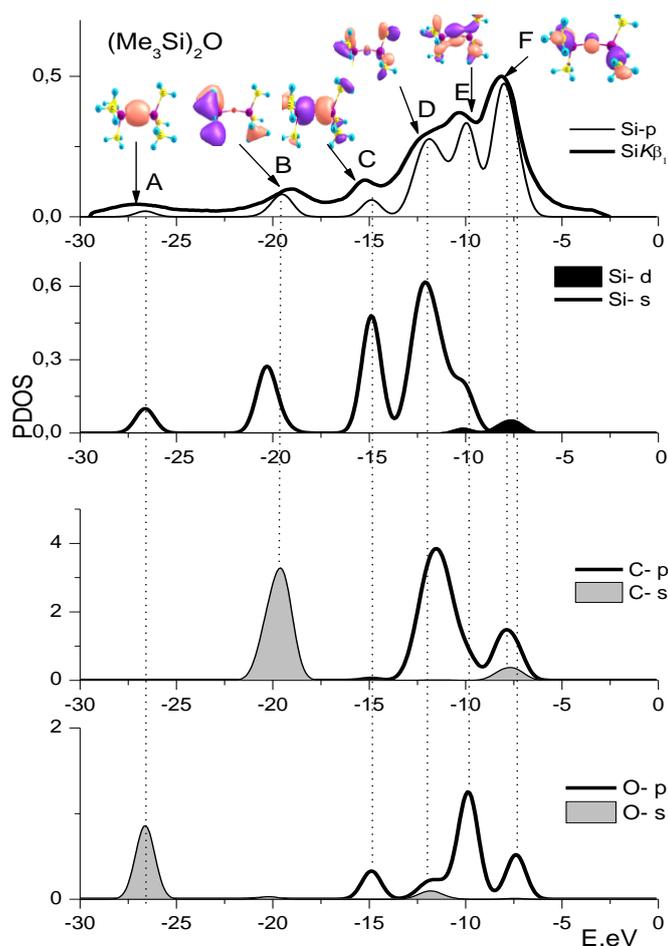


Рис. 1. Рентгеновский эмиссионный  $\text{SiK}\beta_1$ -спектр  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$  и парциальные распределения электронной плотности различной симметрии

Силоксановая связь (Si-O) образуется за счет  $\sigma$ -связывания гибридованных s и p-электронов Si-атома с p-электронами кислорода. Пик **A** отражает связь  $\sigma$ -типа s-электронов атома кремния с s-электронами атома кислорода, без участия электронов углерода. Максимумы **B**, **D** и **F** соответствуют химической связи атома кремния с атомами углерода метильных групп. Следует отметить участие d-орбиталей атома кремния в образовании химической связи, что подчеркивает  $\pi$ -характер взаимодействия. Компонент **C** образован преимущественно взаимодействием s-электронов кремния и p-электронов кислорода. Максимум **E** соответствует химическому взаимодействию кислорода с кремнием, при этом наблюдается существенная sp-гибридизация АО кремния.

# ИССЛЕДОВАНИЕ САЛИЦИЛАТНЫХ И АЦЕТИЛСАЛИЦИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ (II) СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Квятковская Л.В., Бахтибекова Р.М,  
Рахимова М.М., Давлатшоева Д.А.

*Таджикский национальный университет, г. Душанбе  
muboshira09@mail.ru*

Комплексные соединения большого числа элементов с салициловой кислотой и её производными находят широкое применение в аналитической химии, медицине и технологии. Ацетилсалициловая кислота уже давно используется в медицине как эффективный анальгетик [1,2].

В литературе комплексообразование меди (II) с ацетилсалициловой (HAcSal) и салициловой кислотой (HSal) освещено очень мало. Данные относительно состава и констант устойчивости образующихся координационных соединений противоречивы. Для изучения состава и устойчивости салицилатных и ацетилсалицилатных комплексов Cu (II) нами использован спектрофотометрический метод.

Исследование комплексообразования меди (II) в водных растворах указанных кислот проводилось при pH 4,0 в концентрационных интервалах  $8,0 \cdot 10^{-2} \div 9,0 \cdot 10^{-2}$  М. Концентрация ионов меди (II) была равна  $1,0 \cdot 10^{-3}$  М. Цвет растворов при комплексообразовании с ацетилсалициловой кислотой в зависимости от концентрации менялся от бледно-розового до гранатового через оранжевый, а с салициловой кислотой - от светло-зеленого до гранатового через светло-коричневый.

Интенсивность полос поглощения в системе Cu(II)-HAcSal-H<sub>2</sub>O увеличивается с уменьшением концентрации кислоты, а в системе Cu(II)-Hsal-H<sub>2</sub>O характеризуется повышением интенсивности полос поглощения с увеличением концентрации кислоты. Отмечено непостоянство оптической плотности со временем, что свидетельствует об инертности образующихся в системах Cu(II)-HAcSal-H<sub>2</sub>O и Cu(II)-Hsal-H<sub>2</sub>O соединений.

Экспериментально определено, что равновесие устанавливается в течение четырех суток.

Изменение интенсивности и положения полос поглощения по сравнению со спектром поглощения чистой меди (II) свидетельствует о процессе комплексообразования в исследуемых системах, поскольку изменение числа и конфигурации лигандов в координационной сфере меди (II) должно вызвать изменение энергии поля, а, следовательно, и спектра поглощения.

На основе анализа зависимости оптической плотности на максимумах ( $A_{\max}$ ) от общей концентрации кислот можно сделать вывод об образовании в исследуемой системе по крайней мере трех координационных соединений, характеристики которых резко отличаются.

При концентрации кислот, равных  $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л в водно-спиртовых растворах ацетилсалициловой кислоты на рассматриваемых зависимостях наблюдается минимум, а для салициловой кислоты - максимум.

В спектрах поглощения серии растворов в том же концентрационном интервале ацетилсалициловой кислоты, но меньшей концентрацией ионов меди (II), равной  $8,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л, наблюдается увеличение интенсивности и сохранение максимумов полос поглощения, проявляемых в первой серии. Отмеченные закономерности в ходе зависимостей ( $A_{\max}$ ) = f( $T_{\text{Hacsal}}$ ) можно объяснить с позиции образования координационных соединений идентичного состава в обеих сериях.

1. Martell A.E. Critical Stability Constants./ A.E. Martell, R.M Smith. // Plenum Press: New York, London. -1982. -V.5. -P. 604

2. Давлатшоева Д.А., Ацетилсалицилатные комплексы меди (II). / Д.А. Давлатшоева, А.Н. Глебов, В.В. Гинзбург, З.Н. Юсупов, Ш.Т. Юсупов. // Ж.неорган.химии. -1993. -Т.38. - №5. - С.856-858.

# ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ С ЗАМЕЩЕННЫМИ В 5-м ПОЛОЖЕНИИ 8-ОКСИХИНОЛИНАМИ

Николаев А.А., Степанец Д.О., Колоколов Ф.А.

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

Несмотря на большие успехи, достигнутые в области органических светоизлучающих диодов (ОСИД), по-прежнему остается актуальной задача поиска соединений с наиболее оптимальным сочетанием люминесцентных и физико-химических свойств. Одним из первых веществ, на основе которых был получен ОСИД, был 8-оксихинолилат алюминия. В связи с этим в последнее время значительное внимание уделяется исследованиям комплексов с замещенными 8-оксихинолиновыми лигандами. Особый интерес представляют комплексы лантаноидов, вследствие специфики их механизма люминесценции, позволяющего обеспечить практически монохроматическое излучение.

Целью данной работы было исследование люминесцентных свойств комплексов 5-{[(4-метилфенил)сульфонил]метил}8-оксихинолина, 5-[(диаллиламино)метил]8-оксихинолина и 5-[(диметиламино)метил]8-оксихинолина гадолиния(III), эрбия(III) и европия(III).

Нами были записаны спектры люминесценции комплексов гадолиния(III), эрбия(III) и европия(III) в растворе хлороформа.

В видимой области спектров люминесценции комплексных соединений гадолиния(III) наблюдаются полосы испускания с  $\lambda_{\max} \sim 390$  нм, и с  $\lambda_{\max} = 490 - 530$  нм, соответствующие переходам  $S_1 \rightarrow S_0$  и  $T_1 \rightarrow S_0$  в лигандах. По указанным спектрам люминесценции было установлено, что энергии триплетных уровней лигандов имеют следующие значения:  $20326 \text{ см}^{-1}$  для 5-{[(4-метилфенил)сульфонил]метил}8-оксихинолина,  $19688 \text{ см}^{-1}$  для 5-[(диаллиламино)метил]8-оксихинолина и  $19106 \text{ см}^{-1}$  для 5-[(диметиламино)метил]8-оксихинолина.

Для оптимального внутримолекулярного переноса энергии необходимо, чтобы излучающий уровень лантаноида лежал ниже триплетного уровня лиганда не менее чем на  $2500 \text{ см}^{-1}$ . Поэтому

люминесценция комплексных соединений с данными лигандами будет наблюдаться для неодима(III), иттербия(III) и эрбия(III).

В спектрах люминесценции комплексных соединений европия(III) и эрбия(III) наблюдаются полосы испускания, соответствующие переходам  $S_1 \rightarrow S_0$  в лигандах и схожие с такими же полосами в спектрах гадолиния(III) (Рис. 1-3). Полосы соответствующие собственному излучению ионов европия (III) не наблюдаются.

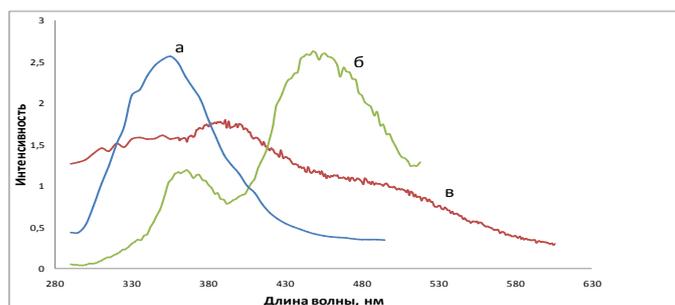


Рис.1 Спектры люминесценции комплексных соединений 5-[[4-метилфенил)сульфонил]метил}8-оксихинолина с европием(III) (а), эрбием(III) (б) и гадолинием(III) (в).

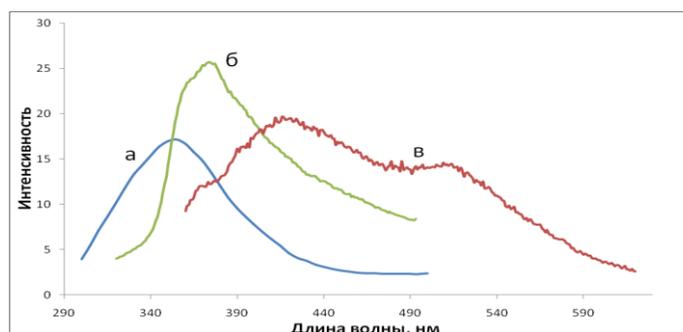


Рис. 2 Спектры люминесценции комплексных соединений 5-[(диаллиламино)метил]8-оксихинолина с европием(III) (а), эрбием(III) (б) и гадолинием(III) (в).

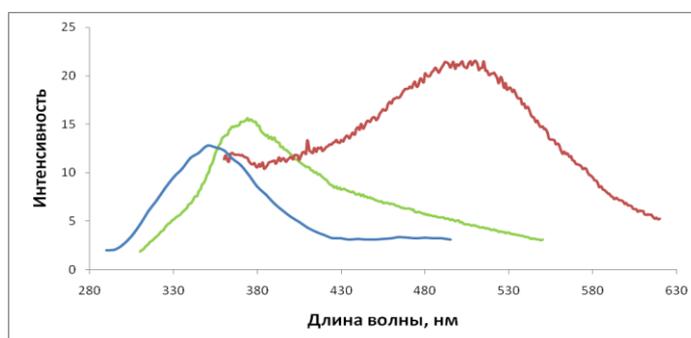


Рис. 3 Спектры люминесценции комплексных соединений 5-[(диметиламино)метил]8-оксихинолина с европием(III) (а), эрбием(III) (б) и гадолинием(III) (в).

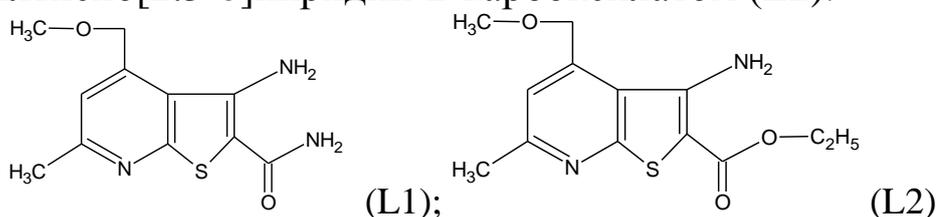
# СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ(II) С ТИЕО [2,3-*b*]-ПИРИДИНАМИ

Пушкарева Г.А., Буков Н.Н.

*Кубанский государственный университет, г Краснодар  
pyshkarevaga@mail.ru*

Интерес к комплексам переходных металлов с тиено[2,3-*b*]пиридинами обусловлен тем, что они могут проявлять биологическую активность, так как сами тиенопиридины проявляют иммуномодулирующее, противовоспалительное, противовирусное, анальгетическое, антиаллергическое, рострегулирующее действия. Данные соединения также интересны для координационной химии, так как они являются полифункциональными лигандами, способными к образованию комплексных соединений с металлами различного состава и строения.

Нами были синтезированы комплексные соединения меди(II) с 3-амино-4-(метоксиметил)-6-метилтиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксамидом (L1) и этил 3-амино-4-(метоксиметил)-6-метилтиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксилатом (L2).



Синтез проводили в спиртовом растворе, содержащем лиганд и хлорид меди(II) в мольном соотношении (1:1). Полученное соединение представляет собой мелкокристаллическое вещество. Согласно данным элементного анализа состав комплексного соединения отвечает формуле:  $\text{CuL}_1\text{Cl}_2$ ,  $\text{CuL}_1\text{Cl}_2$ . По данным ИК-спектров лигандов и комплексных соединений можно предположить, что координация лиганда с ионом меди(II) осуществляется через атом азота аминогруппы и атом кислорода амидной группы с образованием шестичленного хелатного металлоцикла. ЭПР спектр полученного соединения с L1 свидетельствует об образовании координационного полиэдра с ромбической координацией атомов азота и кислорода в экваториальной плоскости и ионов хлора – в аксиальном положении.

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ И ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ АЗОСОЕДИНЕНИЙ С ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ АЗОГРУППОЙ В АМИННОМ ФРАГМЕНТЕ

Бурлов<sup>1</sup> А.С., Мащенко<sup>1</sup> С.А., Анцышкина<sup>2</sup> А.С., Садиков<sup>2</sup> Г.Г.,  
Сергиенко<sup>2</sup> В.С., Кискин<sup>2</sup> М.А., Лермонотов<sup>2</sup> А.С., Ураев<sup>1</sup> А.И.,  
Гарновский<sup>5</sup> Д.А., Коршунова<sup>1</sup> Е.В., Левченков<sup>5</sup> С.И.,  
Власенко<sup>3</sup> В.Г., Зубавичус<sup>4</sup> Я.В., Бородкин<sup>1</sup> Г.С.

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

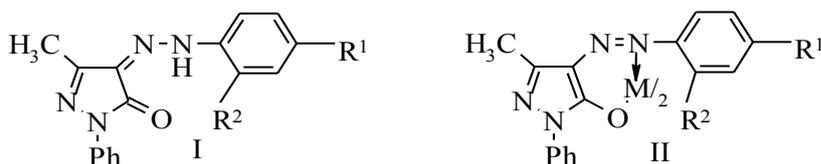
<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва;

<sup>3</sup>НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону;

<sup>4</sup>РНЦ Курчатовский институт, г. Москва;

<sup>5</sup>Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону  
*anatoly.burlov@yandex.ru*

В развитие представлений о влиянии звенности и числа донорных атомов в координационном узле на стереохимию металлокомплексов нами получены новые азосоединения **I** и методами химического, электрохимического синтезов металлохелаты **II** на их основе.



$R^1 = -N=N-Ph, R^2 = H$  (а)

$R^1 = CH_3, R^2 = -N=N-$   $-CH_3$  (б)

$M = Cu, Co, Ni$

Состав и строение соединений **I**, **II** установлены методами <sup>1</sup>Н ЯМР-, ИК-, EXAFS-спектроскопии, элементного и рентгеноструктурного анализов.

Комплексы меди, кобальта и никеля парамагнитны. Значения  $\mu_{эфф.} = 1.74-2.15$  МБ для медных, 3.89–4.29 для кобальтовых, 3.05–3.50 МБ для никелевых комплексов при комнатной температуре.

Согласно данным EXAFS-спектроскопии, при переходе от **IIa** к **IIб** в комплексах никеля и кобальта происходит увеличение

КЧ первой КС за счет взаимодействия иона металла с атомами азота дополнительных азогрупп, находящихся в *орто*-положении в лигандах. В случае медных комплексов при переходе от **IIa** к **IIб** дополнительного взаимодействия ионов меди с атомами азогрупп лигандов не происходит.

Для хелатов **IIб** (M=Cu) и **IIб** (M=Co) выполнен рентгеноструктурный анализ (рис. 1, 2).

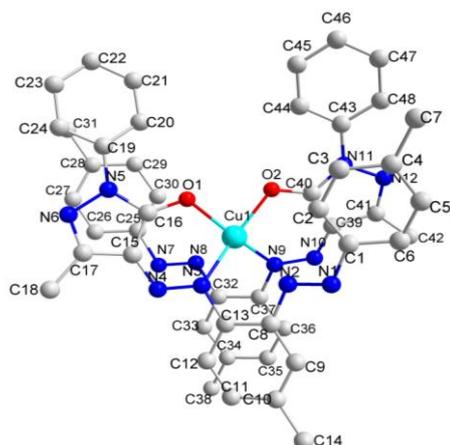


Рис. 1. Структура **IIб** (M=Cu)

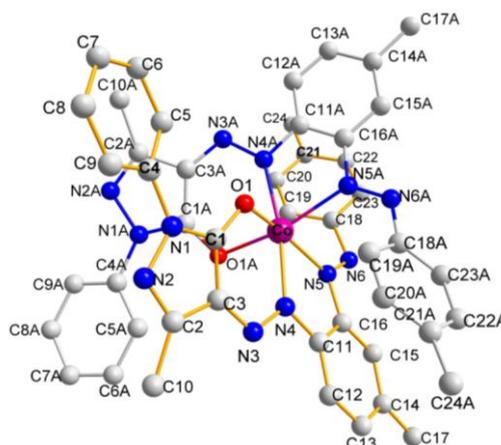


Рис. 2. Структура **IIб** (M=Co)

Центральный атом меди(II) в **IIб** (M=Cu) находится в искажённом плоско-квадратном окружении двух атомов азота и двух атомов кислорода. В структуре реализуются два идентичных (по составу) шестичленных металлоцикла.

Центральный атом кобальта(II) в **IIб** (M=Co) находится в искажённом октаэдрическом окружении четырёх атомов азота и двух атомов кислорода. В структуре реализуются два пяти- и два шестичленных металлоцикла, имеющие неплоское строение.

Все <sup>1</sup>H ЯМР эксперименты выполнены на оборудовании ЦКП «Молекулярная спектроскопия».

Работа выполнена при финансовой поддержке Президента РФ (гранты МК-170.2011.3, НШ – 927.2012.3), Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 10-03-00434-а; 11-03-00475-а; 12.03.00462-а).

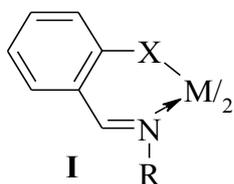
# ХЕЛАТНЫЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ КАК ПРЕКУРСОРЫ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Помогайло<sup>1</sup> А.Д., Бурлов<sup>2</sup> А.С., Голубева<sup>1</sup> Н.Д., Петрова<sup>1</sup> Л.А.,  
 Мащенко<sup>2</sup> С.А., Помогайло<sup>1</sup> С.И.,  
 Джардималиева<sup>1</sup> Г.И., Гарновский<sup>2</sup> А. Д.

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка;  
<sup>2</sup>НИИ физической и органической химии ЮФУ, г. Ростов-на-Дону  
 anatoly.burlov@yandex.ru

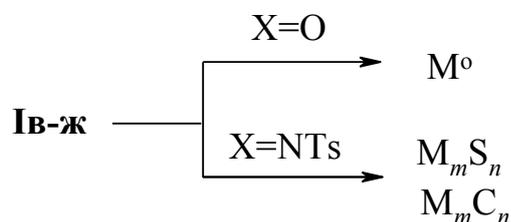
В последние годы индивидуальные металлокомплексы используются в качестве прекурсоров для получения наноматериалов на их основе. Термолиз металлокомплексов в конденсированной фазе в инертной атмосфере приводит к формированию металлических либо оксидных наночастиц, стабилизированных оболочкой полимерного (олигомерного) типов.

Нами получены ВКС (**Ia-d**) и исследован их термолиз с целью получения на их основе нанокомпозитов.



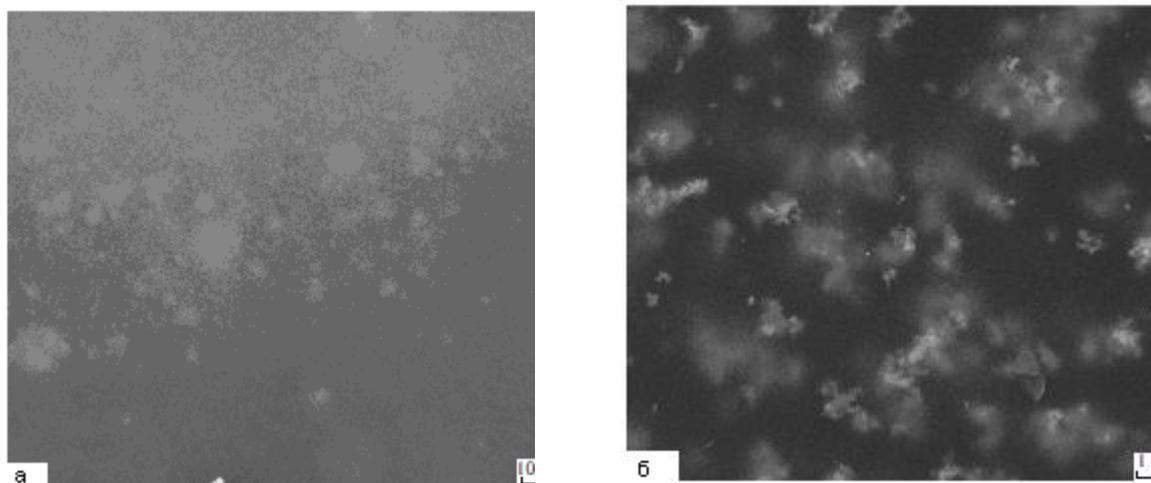
X=O, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, M=Cu (a);  
 X=O, R=C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, M=Cu (б);  
 X=NTs, R=C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>, M=Co (в);  
 X=NTs, R=C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>, M=Ni (г);  
 X=NTs, R=п-циклогексил-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, M=Cu(д)

Процесс термолиза хелатных комплексов может быть представлен схемой:



Продукты термолиза комплексных соединений рассматриваемого типа – металлополимерные нанокомпозиты со структурой «ядро-оболочка» – соединение металла (или металл) в оболочке из продукта разложения лиганда. Ядро, состоящее из нанокристаллов небольшого размера (2–3 нм по данным РФА)

собрано в более крупные агрегации (10–20 нм и даже крупнее) (рис. 1).



**Рис. 1.** Электронно-микроскопические снимки продуктов термоллиза ВКС **18в** (а) и **18г** (б)

Таким образом, хелатные металлокомплексы переходных металлов на основе оснований Шиффа – эффективные прекурсоры для получения самоорганизованных наноконпозитов, стабилизированных от дальнейшей агрегации продуктами термоллиза лигандной оболочки комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президента РФ (грант НШ – 927.2012.3), Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12.03.00462-а).

## **РОЛЬ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПАВ ПРИ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ДОБЫЧИ НЕФТИ**

Трибельгорн А. К., Буков Н.Н.

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар*

*a.tribelgorn@mail.ru*

Одним из химических методов повышения нефтеотдачи является добыча нефти за счет закачки поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые значительно снижают поверхностное натяжение на границе вода-нефть, что приводит к увеличению содержания нефти в водонефтяной эмульсии и, одновременно,

способствует защите насосно-компрессорных труб (НКТ) газо- и нефтепроводов от коррозии [1].

Оценка ингибирующей способности использованных в работе ПАВ [2] показала, что системы Неонол АФ - ФК 2000 «Плюс» и Синол АН - ФК 2000 «Плюс» помимо увеличения нефтедобычи приводят к значительному ослаблению скорости коррозии, что может быть связано с образованием на поверхности стали защитной пленки. Микроснимки (Рис. 1) показали, что ингибированный образец в кислой среде, как и предполагалось, имеет пористую структуру, а на образцах стали с исследуемыми системами ПАВ, наблюдается уплотненная структура, делающая сталь малопроницаемой для коррозионно-активных реагентов.

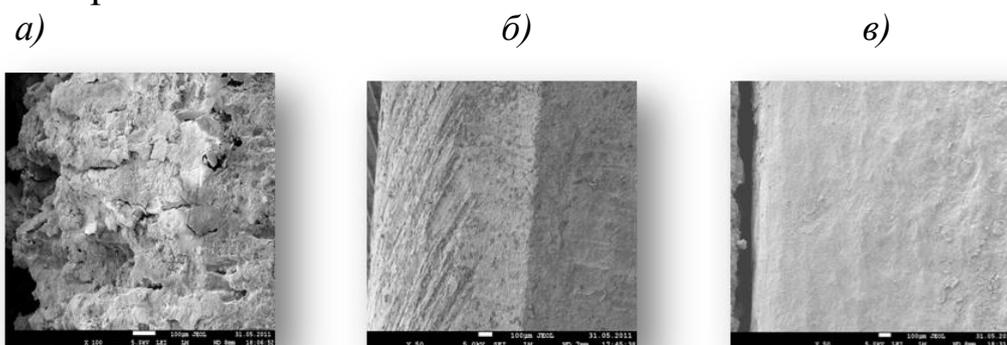


Рис. 1 – Структура поверхности НКТ под воздействием: а) кислотной обработки соляной кислотой, б) кислотной обработки с применением системы Неонол АФ – ФК 2000 «Плюс», в) кислотной обработки с применением системы Синол АН – ФК 2000 «Плюс».

Обосновываясь на проведенных исследованиях сделан вывод, что использование при нефтедобыче исследуемых систем ПАВ помимо интенсификации добычи нефти приведёт и к защите поверхности НКТ от коррозии.

1. Дияров И.Н., Башкирцева Н.Ю., Куряшов Д.А. Применение катионных поверхностно-активных веществ в составах для интенсификации добычи нефти // Химия и химическая технология. 2007. - Т. 50. - № 9.-С. 43-45.

2. Трибельгорн А.К., Попова Г.Г., Панюшкин В.Т., Буков Н.Н. Изучение сочетательного эффекта действия ПАВ и ингибиторов коррозии в буровых растворах при кислотной обработке скважин. Всероссийская молодежная конференция «Нефть и нефтехимия», 2011. Казань, КНИТУ. стр. 72.

# КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ 2-ФЕНОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ С НЕКОТОРЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Вирич А.С., Назаренко М.А., Офлиди А.И.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар

*ale-virich@yandex.ru*

Получению и исследованию комплексных соединений d- и f-элементов с биоактивными лигандами уделяется большое внимание. Многие ароматические кислоты сами обладают биологической активностью, в то же время их комплексы с d и f-металлами обладают иной, зачастую более высокой биологической активностью. Кроме того, соединения ароматических кислот с лантаноидами хорошо люминесцируют в видимой области.

Для исследования процессов комплексообразования в растворе был выбран метод рН-метрического титрования. Эксперимент проводили в водно-спиртовой среде в соотношении М:Л=1:1. Для определения констант устойчивости комплексов с 2-феноксibenзойной кислотой была оттитрована серия комплексов исследуемого лиганда со следующими металлами: медь, никель, кобальт, европий и гадолиний. Ступенчатые константы устойчивости были рассчитаны по методу Бьеррума и составили:

	$\text{Co}^{3+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Eu}^{3+}$	$\text{Gd}^{3+}$
$\text{pK}_1$	1,83	3,30	-	4,25	2,71
$\text{pK}_2$	2,05	-	-	3,63	-

Константы устойчивости меди с 2-феноксibenзойной кислотой рассчитать не удалось, поскольку образующиеся комплексы не растворялись в воде.

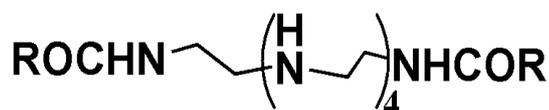
**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
ЭКСТРАКЦИОННОГО КОМПЛЕКСА МЕДИ(II) С  
БИС-АЦИЛИРОВАННЫМ ГЕКСАЭТИЛЕНПЕНТАМИНОМ**

Закирьянова О.В., Бондарева С.О., Муринов Ю.И., Спирихин Л.В.

*Институт органической химии УНЦ РАН, г. Уфа*

*murinov@anrb.ru*

Для переработки медно-никелевых руд часто применяют аммиачное выщелачивание, металлы при этом в виде аммиачных комплексов переходят в раствор. Для экстракции цветных металлов из подобных растворов в ИОХ УНЦ РАН был синтезирован бис-ацилированный гексаэтиленпентамин (L) следующего строения:



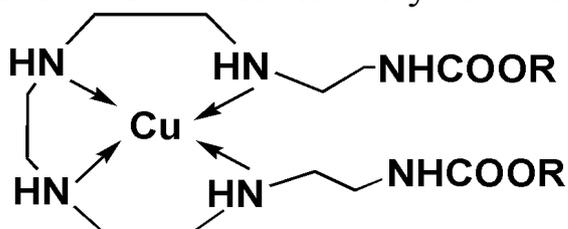
В настоящей работе предпринято спектроскопическое исследование экстракционного комплекса меди(II) с L. Комплекс выделен экстракционным методом из 0.1 моль/л раствора  $\text{CuCl}_2$  в присутствии 1 моль/л  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (рН равн.=7.8). В ЭСП комплекса наблюдается широкая полоса с плохо разрешенной структурой, характерная для d-d перехода  ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_g$  в октаэдрическом ионе меди:  $\nu \sim 15160 \text{ см}^{-1}$ ;  $\epsilon \sim 175$ . Методом сдвига равновесия установлено, что медь(II) извлекается в виде моносольвата.

Сравнение ИК спектров комплекса и L показало, что в ИК спектре комплекса не наблюдается смещения I амидной полосы, отвечающей валентным колебаниям C=O связи амидной группы. Небольшой высокочастотный сдвиг II амидной полосы ( $15\text{-}30 \text{ см}^{-1}$ ) вызван, скорее всего, перераспределением электронной плотности в молекуле L вследствие координации меди через атом азота ближайшей вторичной аминогруппы. На основании ИК спектра аммиак не входит во внутреннюю координационную сферу экстракционного комплекса.

В спектре ЯМР  ${}^1\text{H}$  бис-ацилированного гексаэтиленпентамин в d-хлороформе присутствуют уширенные сигналы протонов амидных (6.15 м.д.) и аминных (4.4 м.д.) протонов и три мультиплета - 2.3, 2.6 и 3.2 м.д., отвечающие

протонам метиленовых групп, находящихся в  $\alpha$ -положении к амино- и амидогруппам. При координации с ионом меди(II) сигнал 6.15 м.д. не претерпевает изменений, сигнал 4.4 м.д. исчезает, а три мультиплета вырождаются в два сильноуширенных сигнала 2.5 и 3.3 м.д.

Похожая информация была получена на основании спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Сигнал  $sp^2$ -гибридизованного атома углерода амидной группы при координации с ионом меди(II) уширяется и незначительно сдвигается в слабое поле: 177.33  $\rightarrow$  178.53 м.д., сигналы углеродов метиленовых групп, находящихся в  $\alpha$ -положении к амино группам (52.82 м.д. и 48.39 м.д.), пропадают, сигнал углеродов метиленовых групп, находящихся в  $\alpha$ -положении к амидным группам (45.44 м.д.), не сдвигается, но его интенсивность несколько уменьшается.



На основании спектральных данных можно сделать вывод, что в экстракционном комплексе атом меди находится в искаженной октаэдрической конфигурации, L координирован через атомы азотов аминогрупп, атомы азотов амидных групп в координацию не вовлекаются.

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА В ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Пайвин А.С., Норицын С.И., Хохряков А.А.

*Институт металлургии УрО РАН, г.Екатеринбург*

*9221717036@mail.ru*

Электронные спектры поглощения расплавленной системы  $\text{BeF}_2\text{-FeF}_3$  показаны на рис.1. Спектрограмма этой системы отвечает шестикоординированному комплексу  $\text{FeF}_6^{3-}$ . Отнесение полос сделано в соответствии с диаграммой квартетных энергетических уровней [1] (см.табл.1).

Отметим, что все d-d переходы запрещены по мультиплетности и их интенсивности должны быть малы, тем не

менее полосы поглощения комплексных ионов  $\text{FeF}_6^{4-}$  в расплавленном  $\text{BeF}_2$  имеют значительные интенсивности, которые вызваны сильным вибронным взаимодействием.

Электронные спектры отражения расплавленных систем  $\text{BeF}_2\text{-FeF}_3$  и  $\text{NaF-FeF}_3$  показаны на рис.1, а максимумы сведены в таблицу. В концентрированных по  $\text{FeF}_3$  расплавах в ИК области наблюдаются две полосы поглощения, которые были отнесены к шестикоординированным комплексам двухвалентного железа- $\text{FeF}_6^{4-}$ . Спектр  $\text{Fe}^{2+}$  в октаэдрических комплексах имеет одну широкую полосу поглощения, отвечающую переходу  ${}^5\text{T}_{2g} \rightarrow {}^5\text{E}_g$ . В нашем случае эта полоса расщеплена, на две компоненты с частотным интервалом  $1100\text{см}^{-1}$ , что указывает на тетрагональное искажение октаэдра. Появление двойной полосы обусловлено эффектом Яна-Тейлора [2,3] и связано с понижением вырождения верхнего  ${}^2\text{E}_g$ -состояния. Другой причиной расщепления может быть действие поля лигандов низкой симметрии. Необходимо отметить, что наиболее ярко расщепление термов ионов  $\text{Fe}^{2+}$  проявляется в расплаве  $\text{NaF-FeF}_3$  (см. рис.1.). Отсутствие спектров  $\text{Fe}^{2+}$  в разбавленных растворах вызвано низкой концентрацией последних в исходном препарате  $\text{FeF}_3$ .

Во всех фторидных расплавах в диапазоне  $(14-40) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  полосы отражения и поглощения отнесены к шестикоординированным группировкам  $\text{FeF}_6^{3-}$ , а их положения приведены в табл.1. Из таблицы, видно, что число спектральных полос превышает число квартетных термов конфигурации  $3d^5$  в кубических полях [2,3], что обусловлено низкой симметрией комплексов  $\text{FeF}_6^{3-}$

**Выводы:** Методом электронной спектроскопии поглощения и отражения измерены электронные спектры ионов  $\text{Fe(II)}$  и  $\text{Fe(III)}$  в расплавленных  $\text{NaF}$  и  $\text{BeF}_2$ . Из спектральных данных установлено, что ионы железа образуют шестикоординированные комплексные группировки  $\text{FeF}_6^{n-}$  ( $n=3-4$ ).

Таблица №1. Максимумы полос поглощения и отражения комплексных частиц  $\text{FeF}_6^{3-}$

	${}^4T_{1g}$	${}^4E_g$	${}^4T_{2g}$	${}^4E_g$	${}^4T_{1g}$	${}^4A_{2g}$
NaF- $\text{FeF}_3$ (10мол%)	-	23	-	3	3	3
		050		1050	3310	9025
$\text{BeF}_2$ - $\text{FeF}_3$	~1	24	2	2	3	3
	6350	520	6168	9616	1800	7600
			2			
			7395			
$\text{BeF}_2$ - $\text{FeF}_3$ (10мол%)	16	23	2	2	3	3
	938	286	5555	8930	1375	9240
	17	24	2			
	984	423	7336			

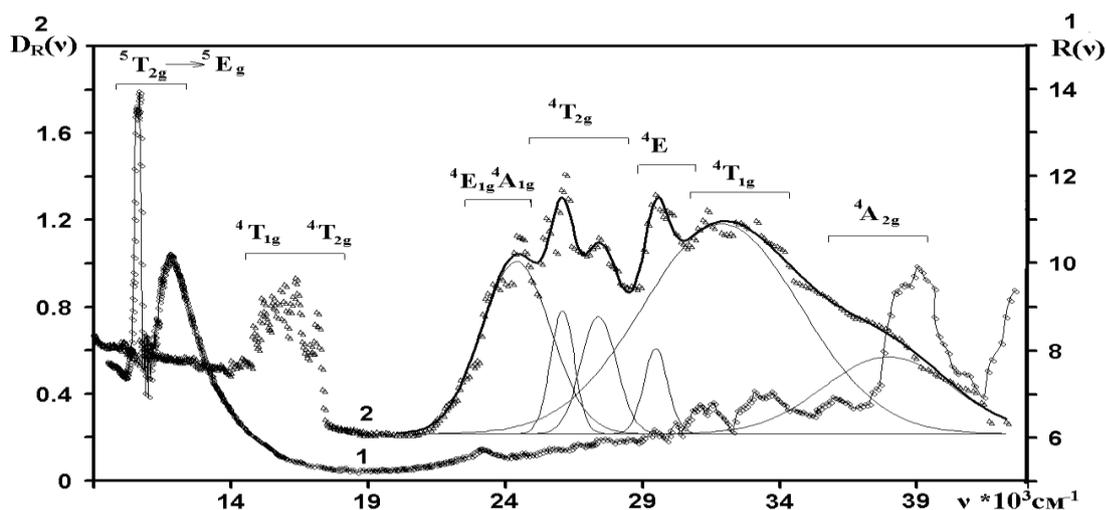


Рис.1. Спектр отражения расплавленной системы NaF- $\text{FeF}_3$ (10%),  $T=1300\text{K}$  (1) и спектр поглощения расплавленной системы  $\text{BeF}_2$ - $\text{FeF}_3$   $[\text{FeF}_3]=5,1 \cdot 10^{-3}$  мол.дол.,  $T=1100\text{K}$  (2). Разложение спектрограммы на гауссовские компоненты выполнено с использованием программы Origin 7.

1. Дружинин В.В. К расчету энергетического спектра ионов с конфигурацией  $3d^n$  в кристаллическом поле кубической симметрии. Физика твердого тела 1965, т.7, в.12, с.3490-3497.

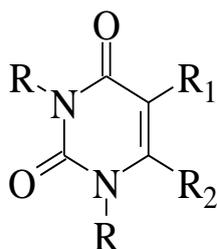
2. Бокше О.Н. Грум-Гржимайло С.В. Исследование оптических спектров кристаллов с ионами группы железа при комнатной и низкой температурах. М.: «Наука», 1972, 99с.

3. Свиридов Д.Е., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М.: «Наука», 1976, 267с.

# КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С ИОНАМИ МЕДИ(II) 1,3-ДИМЕТИЛИЗОРОТОВОЙ КИСЛОТЫ

Мишинкин В.Ю., Грабовский С.А., Кабальнова Н.Н.,  
Муринов Ю.И.

*Институт органической химии УНЦ РАН, г. Уфа*  
*murinov@anrb.ru*



R=H, R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=COOH (1);

R=H, R<sub>1</sub>=OH, R<sub>2</sub>=COOH (2);

R=CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub>=COOH, R<sub>2</sub>=H (3)

Оротовая кислота (1) уникальна среди пиримидиновых кислот, поскольку является единственным эффективным предшественником в биосинтезе пиримидиновых оснований нуклеиновых кислот. [1]

Некоторые комплексы оротовой кислоты с s- и d-металлами проявляют терапевтические свойства и используются как лекарственные препараты. Поэтому изучение комплексообразования оротовой кислоты и ее производных представляет научный интерес.

Ранее нами было изучено комплексообразование с ионами меди(II) 5-гидроксиоротовой кислоты (2) [2]. Ввиду очень малой растворимости 2 методы ЯМР, для установления донорных центров лиганда, участвующих в комплексообразовании, применить не удалось. Для 1,3-диметилизооротовой кислоты (3) методы ЯМР применимы. Так комплексообразование (3) с хлоридом меди(II) в водном растворе изучалось методами электронной и <sup>13</sup>C ЯМР спектроскопии. Состав комплекса в водном растворе определяли спектрофотометрическим методом мольных отношений в области длин волн 740 – 790 нм. Из зависимости оптической плотности от отношения концентраций хлорида меди (II) и 3, было установлено, что состав образующегося комплекса 1:2.

Методом ЯМР <sup>13</sup>C установлено, что координация иона меди(II) происходит по карбоксилат-аниону.

1. J. Lieberman, A. Kornberg and E.S. Simms // *J. Biol. Chem.* –1955.- V.215. -P.403

2. В.Ю. Мишинкин, С.А. Грабовский, Н.Н. Кабальнова, Ю.И. Муринов // *ЖОХ.* -2012. -Т.82.-С.650.

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ КОБОЛЬТА В ГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Пайвин А.С., Норицын С.И., Хохряков А.А.

*Институт металлургии УрО РАН, г.Екатеринбург*

*9221717036@mail.ru*

Методом электронной спектроскопии отражения и поглощения изучено комплексообразование ионов кобальта в галогенидных расплавах.

На рис. 1. представлены спектры поглощения Co(II) в расплавленной эвтектике NaCl-CsCl и расплаве CaF<sub>2</sub>. Электронный спектр хлоридного комплекса Co(II) совпадает с его известными спектрами [1-2] и отвечает высокоспиновому четырехкоординированному комплексу CoCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Полоса поглощения в области 650нм приписана к электронному переходу <sup>4</sup>A<sub>2</sub>→<sup>4</sup>T<sub>1</sub>(P), а ее «мультиплетность» вызвана низкой симметрией комплексов CoCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> и спин-орбитальным взаимодействием состояния T<sub>1</sub>. Последнее является причиной спин-переходов кватрлет-дублет (полоса на 947нм).

Электронный спектр Co(II) в расплаве CaF<sub>2</sub> при температуре 1650К (рис 1.б.) близок к спектру Co(II) в расплаве LiF-NaF-KF, измеренного при температуре ~770К [3]. По сравнению с хлоридными расплавами полосы поглощения Co(II) в расплавленном дифториде кальция смещены в коротковолновую область и имеют более низкую интенсивность. Это позволяет отнести их к октаэдрической группе симметрии [4]. Комплексы Co(II) в этой группе имеют основное состояние <sup>4</sup>T<sub>1g</sub>, тогда полоса поглощения на 517нм может быть отнесена к электронному переходу <sup>4</sup>T<sub>1g</sub>(F)→<sup>4</sup>T<sub>1g</sub>(P). Спин-орбитальное взаимодействие снимает вырождение возбужденного состояния <sup>4</sup>T<sub>1g</sub>, что приводит к её расщеплению. Полоса поглощения на 912 нм отнесена к переходу кватрлет-дублет <sup>4</sup>T<sub>1g</sub>→<sup>2</sup>E<sub>g</sub>. Так же как и в хлоридном расплаве, этот переход вызван спин-орбитальным взаимодействием.

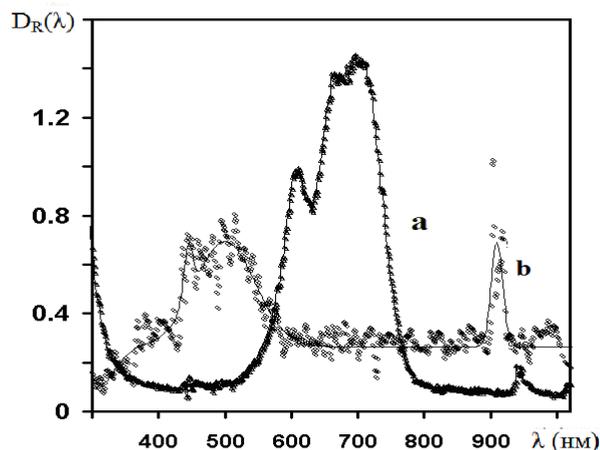


Рис. 1. Электронные спектры поглощения расплавленных систем:  
 а. NaCl-CsCl-CoCl<sub>2</sub>, атмосфера-гелий, [CoCl<sub>2</sub>]=8.4\*10<sup>-4</sup> мол.дол.,  
 T=780К.  
 б. CaF<sub>2</sub>-CoF<sub>2</sub>, атмосфера-гелий, [CoF<sub>2</sub>]=7,5\*10<sup>-4</sup> мол.дол. , T=1650К.

1. Строение расплавленных солей. под.ред. Укше Е.А. М.Мир., 1966, 431с.

2. Mamiya Masato Bunseki Kagaku. Spectrophotometric studies of chloro-complexes of nickel(II) and cobalt(II) in molten LiCl-KCl eutectic by using and new-designed high-temperature cell assembly. Japan Analyst. 1965, v.14, №6, p.519-526.

3. Young J.P. White J.C. Absorption spectra of molten Fluoride Salts. Solution of Several Metal Ions in Molten Lithium Fluoride-Sodium Fluoride-Potassium Fluoride. Anal. Chem. V. 32 №7 p. 799-802.

4. Ливер Э. Электронные спектры неорганических соединений. ч.2 М.Мир. 1987, 443с

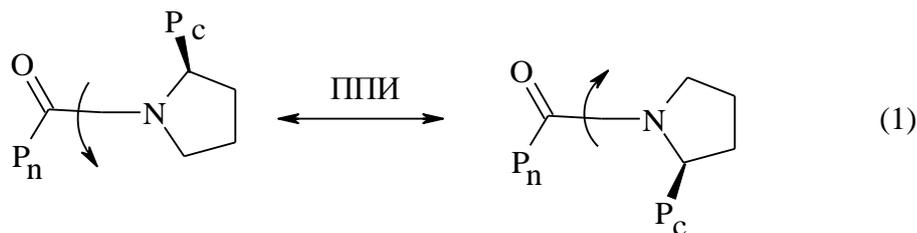
## КООРДИНАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ МОЛЕКУЛ, ИМИТИРУЮЩИХ АКТИВНЫЙ ЦЕНТР ПЕПТИДИЛ- ПРОЛИЛ *цис-транс* ИЗОМЕРАЗЫ

Гуськов<sup>1</sup> Г.Е., Радченкова<sup>1</sup> О.С., Бородкин<sup>2</sup> Г.С.,  
 Зайченко<sup>2</sup> С.Б., Васильченко<sup>2</sup> И.С.

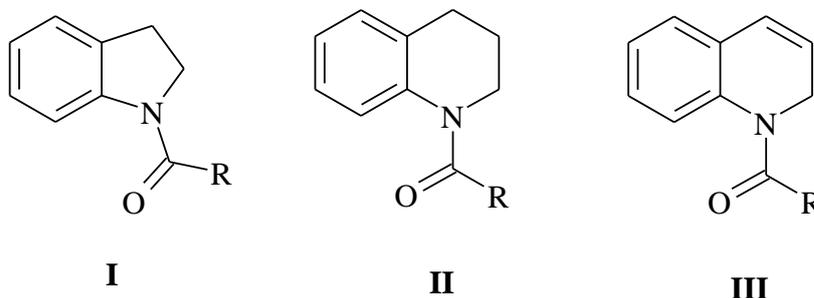
<sup>1</sup>НИИ биологии ЮФУ, г. Ростов-на-Дону;

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

Одной из наиболее медленных стадий в процессе коагуляции пролинсодержащих белков является изомеризация пролина. Этот этап катализируется белком, открытым в последней четверти XX века - пептидил-пролил *цис-транс* изомеразой (ППИ) - схема 1.



Нами получен ряд ацилированных аминов (**I-III**), моделирующих активный фрагмент ППИ, и изучено их координационное поведение в реакциях с солями «жестких» и «мягких» металлов ( $ZnCl_2$ ,  $SnCl_4$ ,  $TiCl_4$ ,  $HgCl_2$ ,  $CuCl_2$ ).



R = Alk, Ar, Het

Результаты элементного анализа говорят об образовании металлокомплексов состава  $MCl_n \cdot 2L$  (где L - молекула лиганда **I-III**,  $n = 2, 4$ ).

Спектральное исследование (ИК, ЯМР  $^1H$ ,  $^{13}C$ , and  $^{15}N$ ) показало, что «мягкие» металлы (Cu, Hg) координируют «мягкие» донорные атомы азота, в то время как «жесткие» (Zn, Ti, Sn) связываются с «жесткими» атомами кислорода.

Таким образом, нами показано, что ненасыщенные циклические ациламины являются амбидентатными «жестко-мягкими» основаниями.

Данное исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации (грант МК 170.2011.3), Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 11-03-00475 и 12-03-00462) и Министерства образования и науки Российской Федерации (грант НШ-927.2012.3).

Все эксперименты выполнены на оборудовании ЦКП «Молекулярная спектроскопия».

# ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОБРАСТАНИЯ И КОРРОЗИИ БЕРЕГОВЫХ СООРУЖЕНИЙ ГЕЛЕНДЖИКСКОЙ БУХТЫ

Шкабара Н.А., Буков Н.Н.

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар  
nshkabara@mail.ru*

Проведен анализ физико-географических характеристик прибрежной зоны бухты г. Геленджик, особенностям циркуляции вод, осадконакопления и динамики биогенных и техногенных загрязнений. Приведен обзор имеющихся подходов к изучению морского обрастания и морской коррозии; результатов оценки эффективности средств и методов защиты с учетом экологических требований.

Отмечено, что защита от обрастания и коррозии — противоречивая и, в тоже время, важнейшая часть оптимального природопользования в морской воде. Оно сочетает в себе сиюминутные прагматические и долговременные природоохранные и природовосстанавливающие мероприятия. При этом преследуются противоположно направленные цели: 1. подавление (вплоть до полного уничтожения) вредящих организмов и сообществ и 2. поддержка полезных видов. Дана критическая оценка имеющихся математических моделей прогнозирования сроков эффективности средств защиты, сформулированы основные экологические требования защиты от морского обрастания и коррозии.

Подробно рассмотрен один из наиболее эффективных способов защиты металлических и бетонных конструкций с использованием лакокрасочных защитных покрытий барьерного типа, в частности, на основе неорганических наполнителей (минералы типа пластинчатых алюмосиликатов: слюда, базальт и др.) и полимерных связующих.

Сделан вывод о необходимости и достаточности использования защитных покрытий барьерного типа для предотвращения обрастания и коррозии портовых сооружений бухты г. Геленджик с целью улучшения экологического состояния курорта.

# МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ГЛИЦИРРИЗИНОВОЙ КИСЛОТЫ С АНТИБИОТИКОМ ЛЕВОМИЦЕТИНОМ

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

*НИИ физической и органической химии ЮФУ, г. Ростов-на-Дону,  
boni@ipoc.rsu*

Терапевтические дозы лекарственных веществ можно снижать посредством их молекулярного инкапсулирования. В качестве молекулярных носителей лекарственных веществ (фармаконов) ранее предложено использовать глицирризиновую кислоту (ГК) [1], в качестве фармакона – антибиотик левомецетин. Методами спектрофотометрии показано, что ГК образует супрамолекулярный комплекс с левомецетином за счет наличия свободной карбоксильной группы. В тоже время структурные особенности формируемых комплексов не изучены другими физико-химическими методами.

В данной работе комплексообразование левомецетина и ГК изучено титрованием с увеличением концентрации глицирризиновой кислоты как методами спектрофотометрии [2], так и с использованием масс-спектрометрии с электрораспылением [3]. Измерения проведены на масс-спектрометре «Bruker Daltonics micrOTOF-Q» с ионизацией электрораспылением.

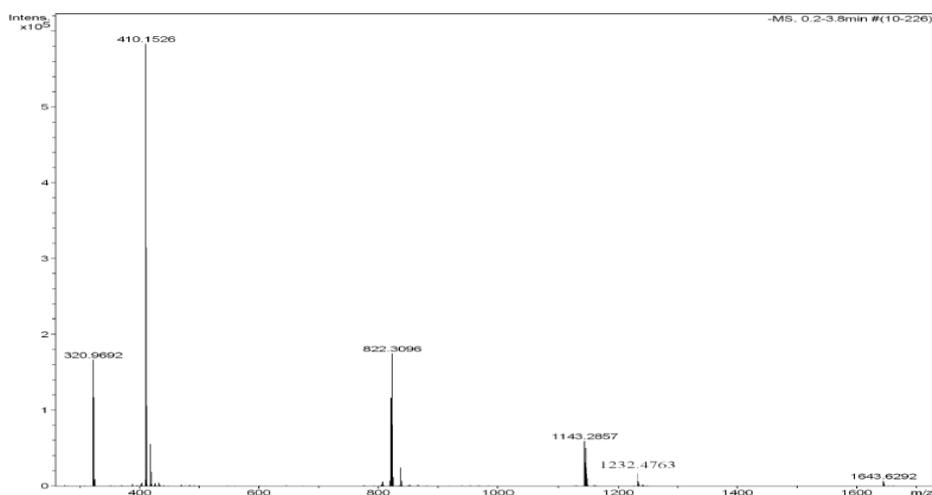


Рисунок 1. Масс-спектр комплекса ГК и левомецетина

Масс-спектры ESI-MS подтверждают наличие различных видов нековалентных взаимодействий между молекулами левомицетина и ГК. В режиме регистрации отрицательных ионов установлено образование комплекса ГК и левомицетина в соотношении 1:1 с  $m/z$  1143.29, который приписан строению комплекса  $[M_{\text{ГК}}+M_{\text{Лев}}-\text{H}]^-$  (рис.1). Сигнал этого комплекса также обнаружен в виде двухзарядного депротонированного иона  $[M_{\text{ГК}}+M_{\text{Лев}}-2\text{H}]^{2-}$  с  $m/z$  571.16. При этом пик максимальной интенсивности в масс-спектре отрицательных ионов отвечает двухзарядному депротонированному иону ГК с  $m/z$  410.65  $[M_{\text{ГК}}-2\text{H}]^{2-}$ . В масс-спектрах также регистрируется ион  $[M_{\text{ГК}}+2M_{\text{Лев}}-\text{H}]^{2-}$  с  $m/z$  732.14 комплекса ГК и левомицетина в соотношении 1:2. В масс-спектрах спектре наблюдаются также сигналы ионов димера ГК  $[2M_{\text{ГК}}-\text{H}]^-$  с  $m/z$  1232.48 и двухзарядного иона тримера ГК  $[3M_{\text{ГК}}-2\text{H}]^{2-}$  с  $m/z$  1643.63.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 11-03-12141-офи-м-2011, гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ НШ-927.2012.3, МК-4425.2011 и гос. задания ВУЗам на 2012 год (проект 3.5193.2011).

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

2. В.А. Вавилин, Н.Ф. Салахутдинов, Ю.И. Рагино, Н.Э. Поляков, М.Б. Тарабан, Т.В. Лешина, Е.М. Стахнев, В.В. Ляхович, Ю.П. Никитин, Г.А.Толстиков. Гипохолестеринемические свойства комплексного соединения симвастатина с глицирризиновой кислотой (симваглизина) в экспериментальных моделях // Биомедицинская химия. 2008. Т. 54. Вып. 3. С. 301-313;

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

# МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ГЛИЦИРРИЗИНОВОЙ КИСЛОТЫ И СИМВАСТАТИНА

Сушкова С.Н., Лекарь А.В., Филонова О.В., Борисенко С.Н.,  
Максименко Е.В., Борисенко Н.И.

НИИ физической и органической химии ЮФУ, г. Ростов-на-Дону  
*boni@ipoc.rsu*

Терапевтические дозы лекарственных веществ можно снижать посредством их молекулярного инкапсулирования. В качестве молекулярных носителей лекарственных веществ (фармаконов) ранее предложено использовать глицирризиновую кислоту (ГК) [1], в качестве фармакона использовался гиполипидемический препарат – симвастатин. Методами спектрофотометрии показано, что ГК образует супрамолекулярный комплекс с симвастатином за счет наличия свободной карбоксильной группы. В тоже время структурные особенности формируемых комплексов другими методами не изучены.

В данной работе комплексообразование симвастатина и ГК изучено титрованием с увеличением концентрации глицирризиновой кислоты как методами спектрофотометрии [2], так и с использованием масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением [3]. Измерения проведены на масс-спектрометре «Bruker Daltonics micrOTOF-Q».

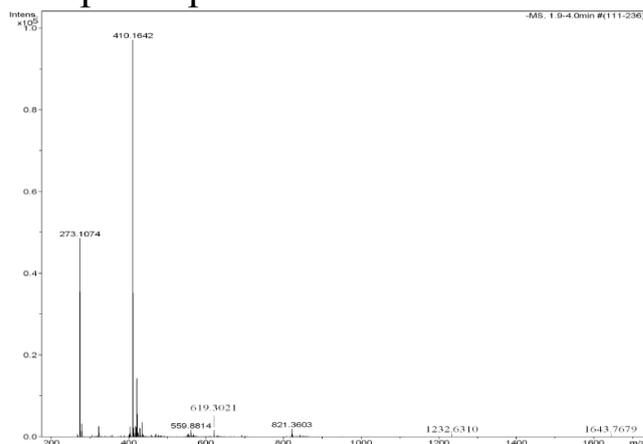


Рисунок 1. Масс-спектр комплекса  
ГК и симвастатина

симвастатина в соотношении 1:1 с  $m/z$  619.30, который

Масс-спектры ESI-MS демонстрируют наличие различных видов нековалентных взаимодействий между молекулами симвастатина и ГК. В режиме регистрации отрицательных ионов установлено образование комплекса ГК и

регистрируется сигналом двузарядного иона  $[M_{ГК}+M_{Сим}-2H]^{2-}$  (рис.1). Наибольшую интенсивность в масс-спектре отрицательных ионов имеет сигнал отвечающий двухзарядному депротонированному иону ГК с  $m/z$  410.16  $[M_{ГК}-2H]^{2-}$ . В масс-спектрах отмечено наличие ионов димера ГК  $[2M_{ГК}-H]^-$  с  $m/z$  1232.48 и двухзарядного тримера ГК  $[3M_{ГК}-2H]^{2-}$  с  $m/z$  1643.63.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 11-03-12141-офи-м-2011, гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ НШ-927.2012.3, МК-4425.2011 и гос. задания ВУЗам на 2012 год (проект 3.5193.2011).

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

2. В.А. Вавилин, Н.Ф. Салахутдинов, Г.А.Толстиков и др. Гипохолестеринемические свойства комплексного соединения симвастатина с глицирризиновой кислотой (симваглизина) в экспериментальных моделях // Биомедицинская химия. 2008. Т. 54. Вып. 3. С. 301-313;

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

## **СИНТЕЗ ПОЛИЯДЕРНЫХ ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА(II) С ФОСФОНАТНЫМИ АНИОНАМИ**

Бурковская Н.П., Александров Г.Г., Кискин М.А.,  
Ефимов Н.Н., Еременко И.Л.

*Институт общей и неорганической химии*

*им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва*

*burkovskaya.n@gmail.com*

Химия комплексов с анионами фосфоновых кислот является одной из перспективных в области химического конструирования полиядерных соединений переходных металлов, которые могут быть использованы в качестве сорбентов различных субстратов, катализаторов, магнитных материалов и др.

В настоящей работе исследована возможность получения карбоксилатно-фосфонатных комплексов марганца(II) из неорганических солей металлов. Обнаружено, что взаимодействие  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  с двумя эквивалентами  $\text{NaPiv}$  и  $\frac{1}{2}$   $\text{H}_2\text{O}_3\text{Pbu}^t$  в  $\text{MeOH}$  с последующей перекристаллизацией реакционной массы из системы:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-C}_7\text{H}_{16}$  приводит к формированию комплексов островного строения:  $[(\eta\text{-HPiv})_{12}\text{Mn}^{\text{II}}_4(\mu_3\text{-O}_3\text{Pbu}^t)_4]$  (1),  $[(\eta\text{-HPiv})_8\text{Mn}^{\text{II}}_{10}(\mu\text{-Cl})_4(\mu_5, \eta^2\text{-O}_3\text{Pbu}^t)_4(\mu\text{-Piv})_8]$  (2) и  $[(\eta\text{-HPiv})_8(\eta\text{-H}_2\text{O})_8\text{Mn}^{\text{II}}_{20}(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu_5, \eta^2\text{-O}_3\text{Pbu}^t)_2(\mu_4, \eta^2\text{-O}_3\text{Pbu}^t)_6(\mu_5\text{-O}_3\text{Pbu}^t)_4(\mu_3\text{-Piv})_2(\mu\text{-Piv})_{10}]$  (3), определяющим фактором при образовании которых является температура проведения реакции.

Молекула комплекса **1** имеет ранее неизвестное для фосфонатных соединений марганца кубановое строение металлоостова, вершины которого занимают чередующиеся друг с другом атомы фосфора и марганца ( $\text{Mn} \dots \text{Mn}$  4.799(2)-4.844(2) Å) (Рис. 1).

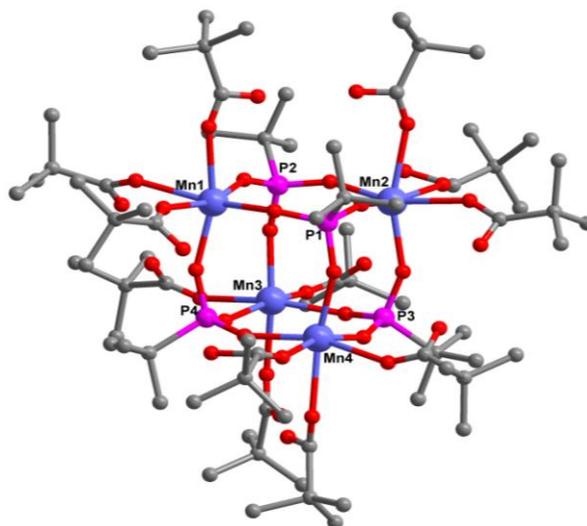


Рис. 1. Молекула комплекса **1**.

Выполненные для комплекса **1** исследования ЭПР при комнатной температуре показали, что спектры представляют собой одиночную линию, как для твердого вещества, так и для раствора соединения в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Значение  $g$ -факторов для обоих экспериментов практически совпадают – 1.982 для твердого образца, 1.988 для раствора комплекса.

Исследование магнитных свойств соединения **1** показало, что величина  $\mu_{\text{eff}}$  монотонно уменьшается от 11.76  $\mu_B$  до 7.40  $\mu_B$  при понижении температуры в диапазоне 300-2 К. Выполненные расчеты показывают, что в полученном тетраядерном комплексе между ионами марганца(II) ( $S = 5/2$ ) реализуются слабые спин-спиновые обменные взаимодействия антиферромагнитного характера ( $J_{\text{Mn-Mn}} = -0.097(1) \text{ см}^{-1}$ ,  $g_{\text{Mn}} = 1.993(1)$ ).

Для соединений **2** и **3**, исходя из характера кривых  $\mu_{\text{eff}}(T)$ , преобладает антиферромагнитный тип обменных взаимодействий, приводящий к монотонному уменьшению величин  $\mu_{\text{eff}}$  в пределах 17.26-4.25  $\mu_{\text{B}}$  для **2** ( $C = 45.6 \pm 0.3$  К·см<sup>3</sup>/моль,  $\theta = -64.2 \pm 1.5$  К) и 25.11-7.77  $\mu_{\text{B}}$  для **3** ( $C = 84.6 \pm 0.6$  К·см<sup>3</sup>/моль,  $\theta = -39.0 \pm 1.2$  К) при понижении температуры в диапазоне 300-2 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 11-03-00642, 11-03-12109), Совета по грантам при Президенте РФ (гранты МК-1185.2011.3, НШ-2357.2012.3, НШ-1670.2012.3) и Президиума Российской академии наук.

## **СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ С 3,5-ДИИЗОПРОПИСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ**

Колечко Д.В., Клейн Е.В.

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар  
dkolechko@mail.ru*

Люминесцирующие координационные соединения лантаноидов имеют большое практическое значение. Нами были получены комплексные соединения Sm(III), Dy(III), Tb(III), Eu(III) с 3,5-диизопропилсалициловой кислотой различного состава. Все полученные комплексы исследованы методами ИК спектроскопии, термогравиметрии, люминесцентной спектроскопии. При исследовании их свойств установлено, что соединения имеющие заряд во внутренней координационной сфере, обладают существенно более интенсивной люминесценцией по сравнению с комплексами соответствующих лантаноидов его не имеющих. Наиболее перспективными являются термически устойчивые люминесцирующие при комнатной температуре 3,5-диизопропилсалицилаты тербия(III) и европия(III).

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

# СИНТЕЗ БЕЗВОДНЫХ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ

Офлиди А.И., Назаренко М.А.

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

Комплексные соединения лантаноидов, способные люминесцировать, могут использоваться в различных областях науки и техники в качестве защитных покрытий, люминесцентных зондов, эмиттеров в электролюминесцентных устройствах. Для увеличения квантового выхода люминесценции целесообразно получать безводные координационные соединения лантаноидов, так как вода является тушителем люминесценции. Также при отсутствии воды в комплексах область их термостабильности в некоторых случаях значительно увеличивается, что очень важно для люминофоров, используемых в электролюминесцентных устройствах, так как при изготовлении последних комплексные соединения наносят вакуумной сублимацией при значительном нагревании. Однако синтез безводных комплексов лантаноидов классическими методами является весьма непростой задачей по причине высокой устойчивости внутрикоординационных гидратов металлов.

Согласно литературным данным, безводные комплексные соединения лантаноидов получают либо термической обработкой гидратированных комплексов, либо введением в качестве дополнительного лиганда нейтральных молекул (фенантролин, бипиридил и т.д.). Но данный подход не для всех комплексных соединений реализуем на практике: при термообработке может происходить изменение структуры и свойств комплекса, а получение смешаннолигандных комплексов не всегда возможно из-за слабой координирующей способности атомов азота дополнительного лиганда с металлом-комплексобразователем.

Вышеуказанные проблемы решаются применением для получения координационных соединений методов электрохимического синтеза, который позволяет при анодном окислении металла в неводном растворе лиганда в инертной атмосфере получать безводные комплексы лантаноидов.

Известные в литературе методы электрохимического синтеза имеют ряд преимуществ перед классическими – минимальное число посторонних ионов и молекул, возможность контроля кинетических параметров процесса, одностадийность процессов, упрощение синтеза уже известных соединений, возможность синтезировать объекты, которые нельзя получить никаким иным способом.

Методами электрохимического синтеза получены безводные люминесцирующие координационные соединения лантаноидов (соединения тербия (III) и гадолиния (III) с ароматическими карбоновыми кислотами), обладающие высокой термостабильностью (300 - 450°C).

По данным спектров люминесценции электрохимически синтезированные комплексные соединения тербия(III) интенсивно люминесцируют при комнатной температуре и имеют полосы испускания при 20920, 18315, 17000, 16000  $\text{см}^{-1}$ . При этом отсутствует фосфоресценция органического лиганда, что может говорить о хорошем перераспределении энергии на ион  $\text{Tb}^{3+}$ . Полученные координационные соединения тербия(III) являются термостабильными эффективными люминофорами зеленого свечения, что делает их перспективными для использования в электролюминесцентных устройствах.

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

## **СПЕКТРОСКОПИЯ ЯКР КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ: КРИСТАЛЛОХИМИЯ, ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА**

Кравченко Э.А.

*Институт общей и неорганической химии*

*им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва*

*info@igic.ras.ru*

Параметры ядерных квадрупольных взаимодействий (ЯКВ), определяющие пространственную конфигурацию кристаллического электрического поля вокруг исследуемого

ядра, отличаются высокой чувствительностью к характеру электронного и геометрического строения соединений и динамике их кристаллической решётки [1]. Прямым и наиболее точным методом измерения параметров ЯКВ является метод ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР). В докладе описаны экспериментальные подходы и способы интерпретации спектров ЯКР для получения информации, которую трудно или невозможно получить другими методами.

Для неорганических координационных соединений элементов VA группы охарактеризована взаимосвязь параметров спектров ЯКР  $^{75}\text{As}$ ,  $^{121}\text{Sb}$ ,  $^{209}\text{Bi}$  с особенностями их электронного строения и кристаллохимическими свойствами: числом кристаллографически независимых позиций атома в структуре и их заселенностью; геометрией окружения этого атома; фазовым составом образца; состоянием окисления центрального атома. Показана перспективность метода для анализа последствий экстремальных условий (высоких температур и давлений) на вещество: в стеклообразных сульфидах мышьяка выявлены локальные структурные изменения и определены условия рождения новых кристаллических модификаций.

Для комплексов элементов IVA (Si, Ge, Sn) и VIII В ( $\text{R}_x[\text{Os}\equiv\text{NHal}_{x+3}]$  и  $\text{R}_2[\text{Os/Ru}\equiv\text{NOHal}_5]$  (Hal = Cl, Br, I)) проведен количественный анализ распределения электронной плотности [2, 3]. Найдено, что как нитридо-, так и нитрозогруппы в этих комплексах несут отрицательный заряд, причем величины заряда группировки  $\text{Os}\equiv\text{N}$  существенно постоянны для каждой группы галогенидов, а в анионах нитрозокомплексов аксиальные связи  $\text{M}-\text{Hal}$  (Hal = Cl, Br) обладают заметно большей величиной  $\pi$ -характера (0.07–0.1), чем экваториальные (0.01–0.04).

Для гексаиодоцирконатов и гафнатов(IV) щелочных металлов методом ЯКР  $^{127}\text{I}$  определены температурные области существования кристаллических модификаций, выявлены ранее неизвестные фазовые переходы, охарактеризованы тонкие отличия химических связей  $\text{M}-\text{I}$  в близких аналогах – парах комплексов с одинаковыми катионами. Показано, что эти отличия обусловлены незначительным (1.5%) превышением  $\pi$ -

характера связей Zr–I над  $\pi$ -характером связей Hf–I в соответствующих комплексах.

В соединениях  $RM_kA_lO_m$  ( $M = Bi, Sb$ ;  $R = Ba, Cd$ ;  $A = Al, V, Ge, Br, Cl$ ) с валентными s- и p-электронами, которые принято считать диамагнитными, с помощью ЯКР и СКВИД-магнитометрии обнаружены внутренние магнитные поля напряженностью до 250 Гс (рис. 1) [4]. Легирование таких кристаллов “магнитными” атомами d-или f-элементов приводит, вместо ожидаемого ускорения, к сильному замедлению ядерной спин-спиновой релаксации (времени фазовой памяти спинов) [5], что указывает на новое направление поиска материалов для создания магнитной памяти на основе ядерных спинов.

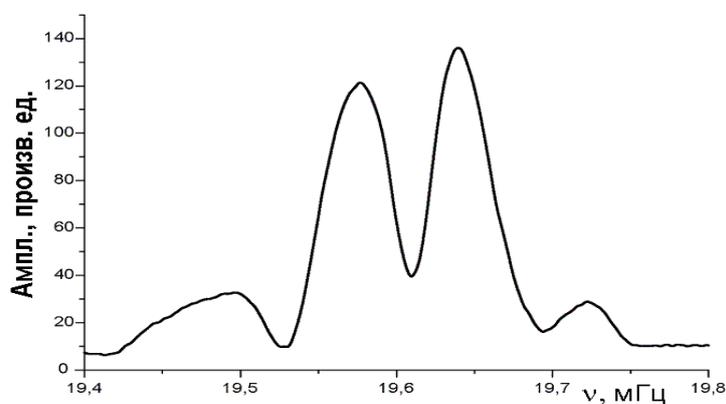


Рис. 1. Расщепление синглетной линии перехода  $\Delta m = 1/2-3/2$  в спектре.

ЯКР  $^{209}Bi$  монокристалла  $Bi_4Si_3O_{12}$  внутренним магнитным полем.

1. Buslaev Yu.A., Kravchenko E.A., Kolditz L. //Coord. Chem. Rev. - 1987.- V. 82.- P. 1– 237.
2. Kravchenko E.A., Burtzev M.Yu. // Z. Naturforsch.: 1992- V. 47A.- P.134.
3. Кравченко Э.А., Буслаев Ю.А. // Усп. химии. - 1999.- Т. 68.- С. 787.
4. Кравченко Э.А., Орлов В.Г., Шлыков М.П. // Усп. химии. - 2006.- Т. 75.- С. 86.
5. Орлов В.Г., Сергеев Г.С., Asaji T., Кравченко Э.А., Каргин Ю.Ф. //Ж. эксп. и теор. физики (ЖЭТФ) - 2010. - Т. 137. - С. 336.

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ СТРУКТУРЫ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ 8-ГИДРОКСИХИНОЛИНА

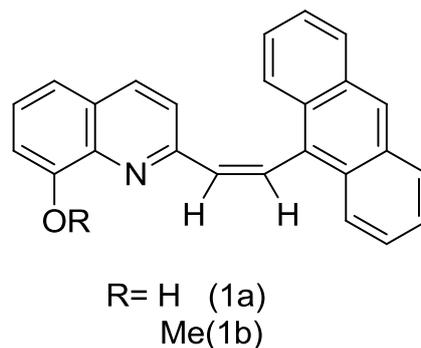
Буров О.Н., Михайлов И.Е.

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

*bbole@gmail.com*

В настоящее время ведется активный поиск новых перспективных веществ для создания эмиссионных слоев OLED-устройств (organic light emitting diodes). Наиболее перспективное направление в этой области – получение металлокомплексов на основе хорошо зарекомендовавшего себя 8-гидроксихинолина. Достаточно интересно модифицирование лигандов путем введения в систему дополнительной флюорофорной группировки, например, антраценового фрагмента.

Для надежного доказательства структуры полученных 2-винил-(антрацен-9-ил)-8-гидроксихинолина (**1a**) и 2-винил(антрацен-9-ил)-8-метоксихинолина (**1b**) был использован ряд одно- и двумерных ЯМР экспериментов:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , NOESY, COSY, HMQSVI.



В протонных спектрах ЯМР наблюдаются сигналы 5 групп протонов от хинолинового фрагмента и антраценового заместителя. Сигналы протонов двойной связи перекрываются сигналами ароматических протонов. В случае соединения **1a** наблюдается уширенный синглет гидроксильной группы при 9.82 м.д., который исчезает при дейтерировании, а у стирилхинолина **1b** метоксильный заместитель проявляется при 4.0 м.д.

В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  лиганда **1a** наблюдается сигналы 18 различных групп атомов углерода. Атомы углерода двойной связи проявляются в области 112 и 118 м.д., атомы C(2) и C(8) хинолиновой системы сдвинуты в область слабого поля и проявляются в районе 154 м.д. Магнитно эквивалентные атомы углерода антраценовой системы сливаются и проявляются интенсивными сигналами в области 126, 129 и 137 м.д. В случае производного **1b** углерод метоксильного заместителя проявляется

в области 56 м.д. а в спектре наблюдается 23 магнитно неэквивалентных атома углерода.

В спектре NOESY производного **1b** хорошо видна корреляция метильных протонов со сближенным атомом водорода при кратной связи (7.2 м.д.), который в свою очередь сближен с другим протоном кратной связи, что может свидетельствовать о существовании этого соединения в цис-форме. В COSY спектре также наблюдается прямое взаимодействие протонов кратной связи. Эффект Оверхаузера наблюдается и между протоном при кратной связи и протонами в пери-положениях антраценовой системы (8.5, 8.7 м.д.).

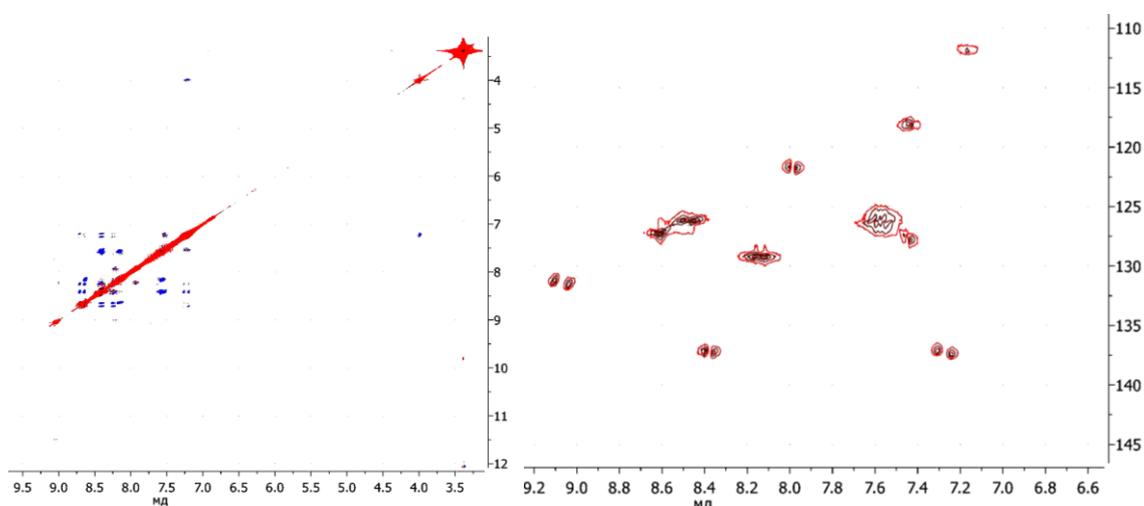


Рис. 1. NOESY спектр соединения **1b** (слева) и НМҚСВІ спектр соединения **1a** (справа)

Спектр гетероядерной корреляции НМҚС соединения **1b** доказывает, что атом углерода кратной связи при 109 м.д. связан с протоном, проявляющимся в  $^1\text{H}$  спектре при 7.2 м.д. а второй атом углерода этой же связи соединен с протоном, дающим сигнал при 7.5 м.д. Аналогичную картину можно наблюдать и для соединения **1a**.

Таким образом, на основании набора спектральных данных можно говорить о том, что полученные лиганды имеет именно Z-структуру.

## **ОЦЕНКА АНТИРАДИКАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ ВОДЫ С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ДЕЙТЕРИЯ С ПОМОЩЬЮ ЯМР И ЭПР СПЕКТРОСКОПИИ**

Джимак С.С., Барышев М.Г., Басов А.А., Болотин С.Н.,  
Дацун С.Н., Козин С.В., Шашков Д.И., Федосов С.Р.

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар*

*jimack@mail.ru*

Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) широко применяется к решению ряда медико-биологических задач, он также является основным методом для изучения парамагнитных частиц присутствующих в биологических системах. Свободные радикалы принимают активное участие в регуляции многих внутриклеточных процессов, включая иммунные механизмы, обезвреживание ксенобиотиков, апоптоз, метаболизм биологически активных соединений. Одним из перспективных пищевых веществ для коррекции антиоксидантного потенциала организма является вода с модифицированным изотопным составом (ВМИС), например, вода с пониженным содержанием дейтерия. Замена обычной воды на тяжелую приводит к уменьшению электропроводности растворов электролитов в основном из-за увеличения вязкости и, следовательно, уменьшения подвижности ионов. Тяжелая вода в основном влияет на активные свойства возбудимой мембраны. Присутствие дейтерия в биологических системах приводит к изменениям структуры и свойствам ДНК и белков [1,2].

Целью настоящего исследования являлось влияния количественного содержания дейтерия в плазме крови и органах лабораторных животных на интенсивность свободнорадикального окисления методами ЯМР, ЭПР спектрометрии в физиологических условиях и при воспалительных процессах.

Для эксперимента использовали 3 группы крыс по 20 штук в каждой группе. Первая группа – контрольная, в которой крысы употребляли дистиллированную минерализованную воду. Во второй группе крысы употребляли дистиллированную минерализованную воду с содержанием дейтерия 40 ppm. В третьей группе крысы употребляли дистиллированную

минерализованную воду с содержанием дейтерия 100 ppm. В течение 3 недель раз в неделю забивали двух крыс из каждой группы с целью определения содержания дейтерия в плазме крови. Через 3 недели с начала эксперимента вызывали окислительный стресс моделированием гнойной раны у крыс, при этом, использовали двухэтапную модель окислительного стресса. Через 4 недели с начала эксперимента крыс оставшихся крыс забивали, органы лиофилизировали, в лиофильной сушилке ЛС-1000 и определяли содержание парамагнитных центров на ЭПР спектрометре.

У крыс, потреблявших воду с остаточным содержанием дейтерия 40 ppm, выраженный антиоксидантный эффект наблюдали уже в течение первой недели, в лиофилизированных органах (печени, почках, сердце) наблюдали снижение количества парамагнитных центров (по данным ЭПР) в исследуемых тканях примерно на 32-38% по сравнению с контрольной группой. Это свидетельствует об уменьшении количества свободных радикалов и подтверждает благоприятное воздействие легкой воды на организм животных. В то же время, у крыс, потреблявших воду с остаточным содержанием дейтерия 100 ppm, наблюдали менее выраженный антиоксидантный эффект: в лиофилизированных органах (печени, почках, сердце) наблюдали снижение количества парамагнитных центров (по данным ЭПР) в исследуемых тканях примерно на 24-27% по сравнению с контрольной группой. Содержание дейтерия в плазме крови животных, употреблявших воду с содержанием дейтерия 40 ppm в конце эксперимента составило 98 ppm, употреблявших воду 100 ppm составило 119 ppm.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (11-04-96523-р\_юг\_ц), государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации, проекты № 4.1755.2011, № 7.369.2011.

1. Ажипа Я.И. Медико-биологические аспекты применения метода электронного парамагнитного резонанса. М.: Наука, 1983.;
2. Лобышев В.И., Калиниченко Л.П. Изотопные эффекты D<sub>2</sub>O в биологических системах. М.: Наука, 1978.

# СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ Cu(II) С ПИРИДИНОИЛГИДРАЗОНАМИ ПИРОВИНОГРАДНОЙ КИСЛОТЫ

Пуля<sup>1</sup> А.В., Сейфуллина<sup>1</sup> И.И., Скороход<sup>1</sup> Л.С.,  
Власенко<sup>2</sup> В.Г., Левченков<sup>3</sup> С.И.

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

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

<sup>3</sup>Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону

*angelinarud@rambler.ru*

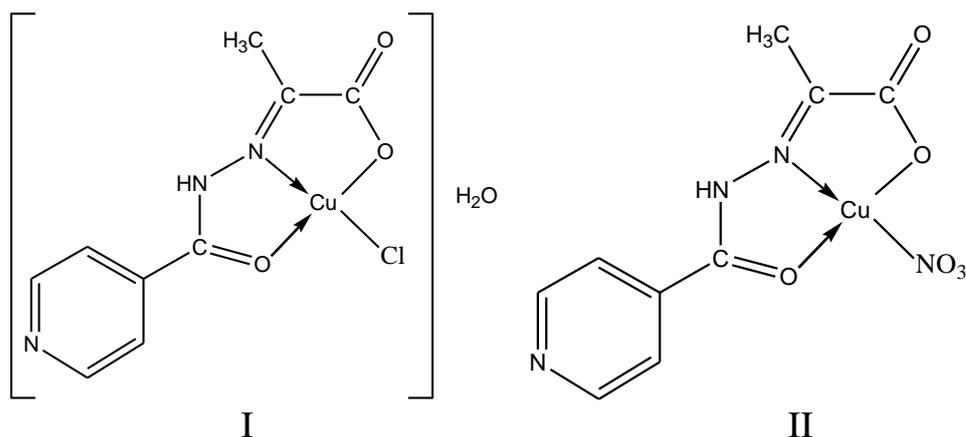
В последние годы особое развитие получили исследования, посвященные направленному синтезу биологически активных координационных соединений и созданию лекарственных препаратов на их основе.

Наиболее перспективными являются препараты бинарного действия, где в качестве металла-комплексобразователя используется жизненно важный металл, а в качестве лиганда – продукты конденсации двух биологически активных составляющих. На основе гидразона (H<sub>2</sub>Irv), полученного конденсацией изоникотиноилгидразида и пировиноградной кислоты в этанольной среде взаимодействием с хлоридом и нитратом меди(II) синтезированы комплексы-неэлектролиты состава: [CuCl(HIrv)]·H<sub>2</sub>O (I), [Cu(NO<sub>3</sub>)(HIrv)] (II). Они охарактеризованы различными физико-химическими методами: элементного анализа, термогравиметрии, электропроводности, спектроскопии (ИК-, СДО), магнитной восприимчивости (при T = 297-77 К). Значения эффективных магнитных моментов в интервале температур 297-77 К составляют 1.79 М.Б. (I), 1.91 М.Б.(II) и не изменяются в пределах указанных температур, что свидетельствует о их мономерном строении.

Для исследования локального атомного окружения в I использовали метод EXAFS-спектроскопии. В качестве модельного соединения выбран комплекс меди со сходным строением, для которого были известны рентгеноструктурные данные [1]. Качественное рассмотрение структуры Cu K-края позволяет сделать выводы о тетраэдрической симметрии комплекса. Количественные параметры атомного окружения в металлокомплексе I получены путем многосферной линейной

аппроксимации EXAFS-спектров рассчитанного и экспериментального. Наилучшая подгонка была получена для модели первой координационной сферы, состоящей из трех атомов N/O на расстоянии 1.87 – 1.96 Å и одного атома Cl на расстоянии 2.25 Å, что подтверждает тетраэдрическое строение I.

На основании совокупности данных для I и II были предложены однотипные схемы строения:



1. Бурлов А.С., Кощиенко Ю.В., Икорский В.Н., Власенко В.Г. // Журнал неорганической химии. – 2006. – Т.52, №7. – с.1143.

## БАКТЕРИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЕБРА С СОПОЛИМЕРАМИ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И АКРИЛАМИДА

Левченко В.Ф., Буикликий В.Д.

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар  
lab\_413c\_kubsu@mail.ru*

Успехи в направлении синтеза координационных соединений благородных металлов, в частности серебра, изучения свойств и практических применений в значительной мере зависят от развития методов синтеза координационных соединений серебра, способов стабилизации частиц, удовлетворяющих требованиям практических задач. При этом одной из важнейших проблем является синтез как достаточно стабильных координационных соединений, так и дисперсий металлического серебра заданного размера, в течение длительного времени сохраняющих высокую химическую и биологическую активность.

Для получения биологически активных веществ ранее предполагалось использовать в качестве высокомолекулярного стабилизатора сополимер акриловой кислоты, способной связывать ионы и кластеры серебра по механизму мостикообразования, и акриламида, с успехом применяемого в качестве флокулянта для эффективного улавливания и выделения тяжелых металлов. Были синтезированы сополимеры акриловой кислоты и акриламида с различной молекулярной массой, а также систематически изучены закономерности образования координационных соединений и продуктов восстановления ионов серебра координированных данными сополимерами акриловой кислоты и акриламида в водных средах. Композиция, полученная путем восстановления катионов серебра, координированных сополимерами акриловой кислоты и акриламида, обладает более сильным антимикробным действием, чем многие из традиционных антибиотиков:

- минимальная подавляющая концентрация в отношении золотистого стафилококка (штамм 1501) составляет 0,01 мкг/мл (по серебру);

- показатель острой токсичности - ЛД<sub>50</sub>= 240 мг/кг и ЛД<sub>100</sub>= 400 мг/кг (внутрибрюшинно, белые мыши).

Таблица 1 - Бактерицидное (б/ц) и бактериостатическое (б/с) действие растворов композиции, полученной фотохимическим восстановлением комплекса серебра с сополимером II, при различных концентрациях ("-" - нет роста культуры, "+" - есть рост культуры)

Концентрация композиции		1%							
		Кратность разведения							
Наименование культуры		1 : 2	1 : 4	1 : 8	1 : 16	1 : 32	1 : 64	1 : 128	1 : 256
St. aureus	б/ц	-	-	-	-	-	-	-	+
	б/с	-	-	-	-	-	-	-	+
E. coli	б/ц	-	-	-	-	-	-	-	+
	б/с	-	-	-	-	-	-	-	+
Proteus mirabilis	б/ц	-	-	-	-	-	-	-	+
	б/с	-	-	-	-	-	-	-	-
Klebsiella pneumonia	б/ц	-	-	-	-	-	-	-	+
	б/с	-	-	-	-	-	-	-	+

# КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КАДМИЯ С ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНОМ

Кокунов Ю.В., Горбунова Ю.Е., Разгоняева Г.А., Козюхин С.А.

*Институт общей и неорганической химии*

*им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва*

*kokunov@igic.ras.ru*

При взаимодействии  $\text{CdI}_2$  с гексаметилентетрамином (НМТА,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ) с соотношением 1:1 в этиловом спирте синтезированы координационные соединения  $[\text{Cd}_{1.5}\text{I}_3(\text{НМТА})\cdot\text{H}_2\text{O}]$  (I),  $[\text{CdI}_2(\text{НМТА})\cdot\text{H}_2\text{O}]$  (II) и определена их структура. В структуре I реализуются два типа комплексов кадмия. Атом Cd(1) октаэдрически координирован тремя парами атомов I, N (НМТА) и O( $\text{H}_2\text{O}$ ). Координационный полиэдр атома Cd(2) - искаженный тетраэдр (3 атома I и атом N). За счет мостиковых атомов иода и азота в структуре реализуются бесконечные ленты, состоящие из четырехъядерных циклических фрагментов, объединенных атомами Cd(1) (рис. 1).

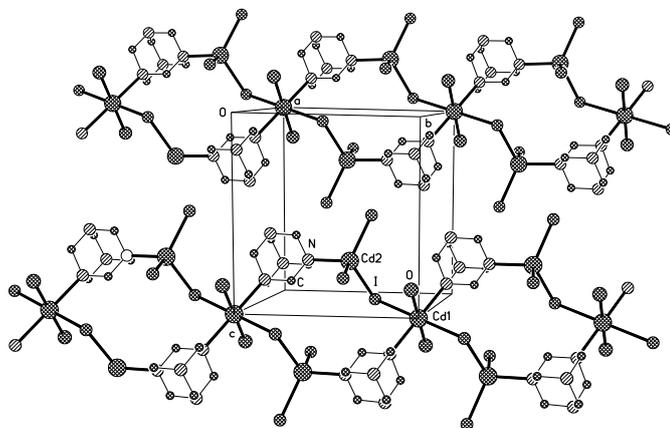


Рис.1. Бесконечные ленты, состоящие из четырехъядерных циклических фрагментов, в структуре I.

В структуре II атом Cd тетраэдрически координирован двумя ионами иода, атомами N (НМТА) и O( $\text{H}_2\text{O}$ ). Взаимодействие между комплексами осуществляется за счет водородных связей O-H...N, в результате образуются супрамолекулярные цепочки вдоль направления  $[010]$ . В каждой молекуле НМТА один из

четыре атома азота является акцептором протона в водородных связях, один – координированный, два атома N –концевые.

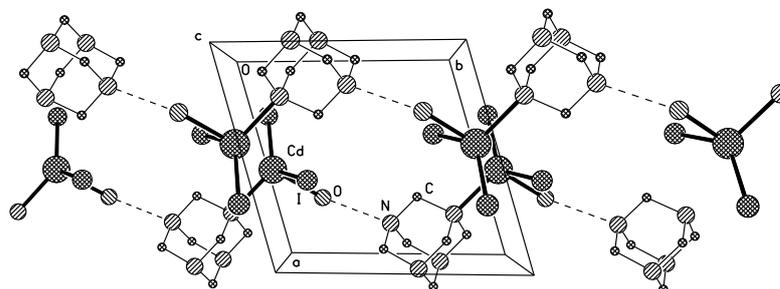


Рис.2. Супрамолекулярные цепочки вдоль направления [010] в структуре II.

Соединение II обладает фотолюминесценцией в твердом состоянии при комнатной температуре с максимумами при 443, 470 и 518 нм при  $\lambda_{\text{возб.}}=385$  нм, что коррелирует со спектрами эмиссии полимерных соединений кадмия, представленных в работе [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке и в рамках программы фундаментальных исследований Президиума РАН- “Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов”.

1. Banerjee A., Maiti R., Chattopadhyay T. et al. // Polyhedron. 2010. V. 29. P. 951.

## **КОМПЛЕКСЫ ВКЛЮЧЕНИЯ ПРОТИВООПУХОЛЕВОГО ПРЕПАРАТА – 5-ФТОРУРАЦИЛА С $\beta$ -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ. СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ**

Султанбаев<sup>1</sup>М.В., Остахов<sup>1</sup>С.С., Хурсан<sup>1</sup>С.Л., Ганцев<sup>2</sup>Ш.Х.

<sup>1</sup>Институт органической химии УНЦ РАН, г. Уфа;

<sup>2</sup>Башкирский государственный медицинский университет, г. Уфа  
*chemlum@anrb.ru*

В последнее время особое внимание уделяется фотохимии комплексов биологически активных гетероциклических соединений с циклодекстринами поскольку они обладают необычными флюоресцентными (ФЛ) характеристиками и моделируют свойства органических молекул, включенных в полости биологических объектов.

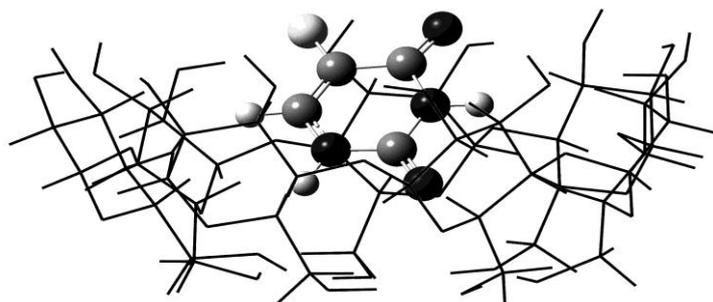


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса [FU•CD].

В данной работе спектрально-люминесцентным методом исследовано образование комплексов включения противоопухолевого препарата – 5-фторурацила (FU) с  $\beta$ -циклодекстрином (CD) в нейтральных (pH 7) и кислых (pH 3) водных растворах. Определены константы равновесия комплексообразования FU с CD при pH 7 ( $K = 30$  л/моль) и pH 3 ( $K = 10000$  л/моль). Показано, что в супрамолекулярном комплексе включения [FU•CD] по типу “гость-хозяин” в полости циклодекстрина координируется дегидратированный диоксо-таутомер 5-фторурацила.

Установлено, что FU образует с CD флюоресцирующие клатраты состава 1:1 ([FU•CD]) при pH 7 и 1:2 ([FU•2CD]) при pH 3, квантовые выходы ( $\phi$ ) ФЛ которых составляют  $4 \times 10^{-4}$  и  $0.8 \times 10^{-4}$  соответственно. Увеличение  $\phi$  ФЛ при комплексообразовании ( $\phi$  ФЛ свободного FU при pH 7 и pH 3 составляют  $1.5 \times 10^{-4}$  и  $0.65 \times 10^{-4}$ , соответственно), вероятно, обусловлено экранированием включенного в полость CD электронно-возбужденного FU от “тушащего” влияния растворителя.

Проведены РВЕ/ $3\zeta$  расчеты возможной структуры комплексов включения [FU•CD] (Рис. 1.). Показана принципиальная возможность существования клатратов стехиометрического состава 1:1 (или 2:2).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке по программе ОХНМ РАН (№ 1-ОХ), конкурса У.М.Н.И.К., и конкурса научных работ молодых ученых и молодежных научных коллективов на соискание грантов Республики Башкортостан 2012 г.

# MAS ЯМР $^{113}\text{Cd}$ СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ДИТИОКАРБАМАТНЫХ ГЕТЕРОПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА(III)–КАДМИЯ

Родина Т.А.

Амурский государственный университет, г. Благовещенск  
*t-rodina@yandex.ru*

При изучении хемосорбционных систем типа  $\text{Au}^{3+}$  (2M HCl) –  $[\text{Cd}_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)_4]$  ( $\text{R} = \text{iso-C}_3\text{H}_7$  (Ia),  $\text{iso-C}_4\text{H}_9$  (IIa);  $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_5$  (IIIa),  $(\text{CH}_2)_6$  (IVa)), в качестве индивидуальных форм связывания золота из растворов были препаративно выделены комплексы золота(III)-кадмия общего состава  $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]_2[\text{CdCl}_4]$  (соединения I-IV), которые были исследованы методом MAS ЯМР  $^{113}\text{Cd}$  спектроскопии. На рис. 1а–г приведены полные MAS ЯМР  $^{113}\text{Cd}$  спектры четырех исходных биядерных диалкилдитиокарбаматов кадмия (Ia–IVa).

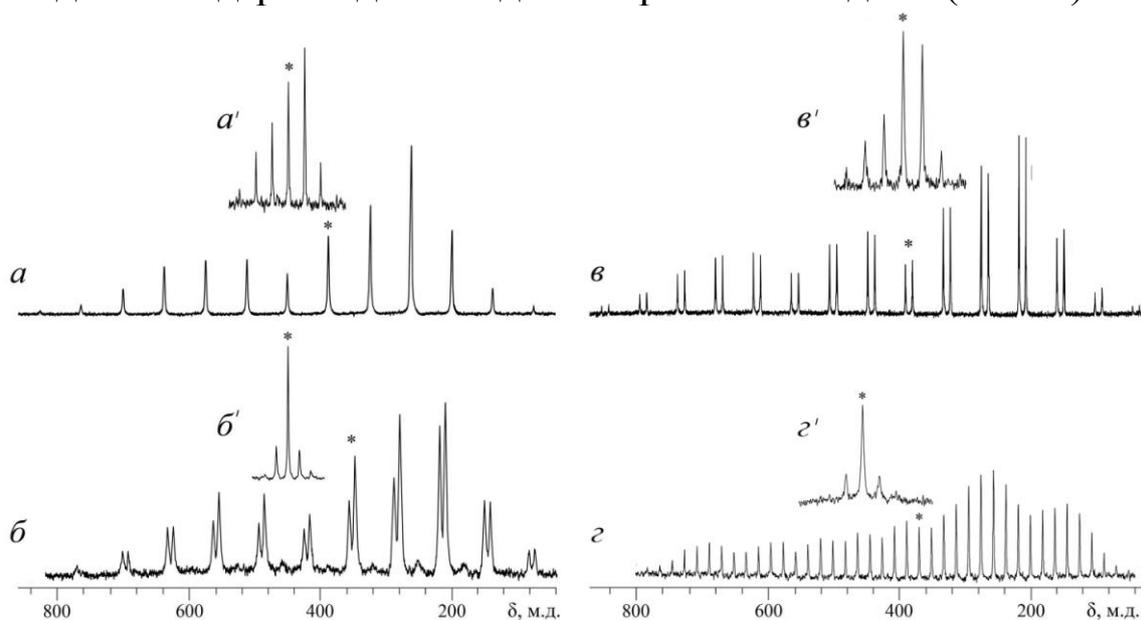


Рис. 1. Полные MAS ЯМР  $^{113}\text{Cd}$  спектры комплексов состава  $[\text{Cd}_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)_4]$ :  $\text{R} = \text{iso-C}_3\text{H}_7$  (а),  $\text{iso-C}_4\text{H}_9$  (б),  $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_5$  (в),  $(\text{CH}_2)_6$  (г). Вид спектров после насыщения комплексов золотом(III) (а'–г'). Сигналы в центре тяжести спектров, характеризующиеся изотропными хим. сдвигами  $^{113}\text{Cd}$ , отмечены звездочками.

Обсуждаемые спектры близки случаю аксиальной симметрии тензора хим. сдвига  $^{113}\text{Cd}$ , что отражает присутствие кадмия в составе хромофоров  $[\text{CdS}_5]$  тетрагонально-пирамидального строения. Значения параметра асимметрии тензора хим. сдвига  $^{113}\text{Cd}$ , задаваемого как  $\eta = (\delta_{yy} - \delta_{xx})/(\delta_{zz} - \delta_{\text{iso}})$ , отражают

преобладающий вклад (75–53%) аксиально-симметричной компоненты в тензор хим. сдвига  $^{113}\text{Cd}$  (табл. 1). (Значение  $\eta = 0$  соответствует аксиально-симметричному тензору хим. сдвига  $^{113}\text{Cd}$ . Возрастание  $\eta$  в диапазоне 0–1 отражает уменьшение вклада аксиально-симметричной компоненты и рост вклада ромбичности).

Таблица 1. Параметры ЯМР  $^{113}\text{Cd}$  спектров комплексов общего состава  $[\text{Cd}_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)_4]$  (Ia–IVa),  $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]_2[\text{CdCl}_4]$  (I–IV)

Комплекс	R (R <sub>2</sub> )	*v, Гц	**n	$\delta_{\text{iso}}$ , М.Д.	$\delta_{\text{aniso}}$ , М.Д.	$\eta$
Ia	<i>iso</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	5000	1820	388.5	373.5 ± 4.0	0.29 ± 0.08
I	<i>iso</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	2000	6400	448.5	74.3 ± 1.4	0.47 ± 1.4
***IIa	<i>iso</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	5500	8520	348.2	351.7 ± 2.5	0.47 ± 0.02
				357.0	406.3 ± 8.3	0.32 ± 0.05
II	<i>iso</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1400	960	450.8	-29.6 ± 0.8	0.87 ± 0.09
***IIIa	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	4600	4460	392.8	436 ± 4	0.25 ± 0.03
				382.1	443 ± 6	0.28 ± 0.03
III	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	2050	10380	396.0	80.3 ± 2.0	0.51 ± 0.07
IVa	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	1500	508	369.5	394.9 ± 4.6	0.45 ± 0.02
IV	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	2000	2700	455.2	-42.4 ± 2.4	0.80 ± 0.20

\* Частота вращения образцов; \*\* число накоплений; \*\*\* два (1:1) резонансных сигнала  $^{113}\text{Cd}$ .

При контакте комплексов-хемосорбентов с растворами золота(III), интенсивность исходных спектров MAS ЯМР  $^{113}\text{Cd}$  (рис. 1 *a–z*) падает, но одновременно с этим появляются, быстро нарастая, новые группы линий (рис. 1 *a'–z'*). Их интенсивность достигает максимума при формировании комплексов общего состава  $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]_2[\text{CdCl}_4]$ , когда спектры исходных комплексов кадмия полностью исчезают.

Форма новых MAS ЯМР  $^{113}\text{Cd}$  (рис. 1 *a'–z'*) спектров свидетельствует о возрастании вклада ромбической компоненты в тензоры хим. сдвига  $^{113}\text{Cd}$ , а многократно уменьшенная анизотропия хим. сдвига  $^{113}\text{Cd}$  указывает на высокосимметричное ближайшее окружение кадмия (табл. 1). Данные [1] для комплексных анионов  $[\text{CdCl}_4]^{2-}$  позволяют сделать вывод, что в гетерополиядерных комплексах кадмий формирует тетраэдрическое окружение атомов хлора.

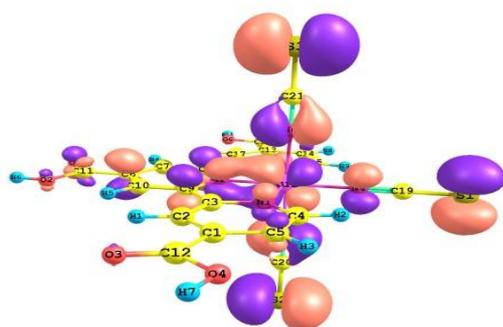
1. Ackerman J.J.H., Orr T.V., Bartuska V.J., Maciel G.E. // J. Amer. Chem. Soc. – 1979. – V. 101, № 2. – P. 341–347.

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ  
СТРУКТУРЫ И СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ  
КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
Ru(II), Fe(II) НА ОСНОВЕ  
4,4',4''-ТРИКАРБОКСИ-2,2':6',2''-ТЕРПИРИДИНА**  
Цатурян А.А., Щербаков И.Н., Коган В.А.  
*Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону*  
*ghost645bci@yandex.ru*

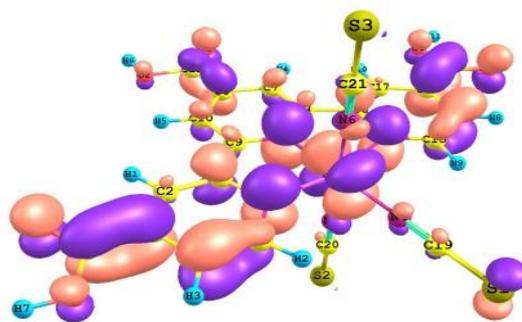
Дизайн светопоглощающих веществ на основе дешевых, безопасных и устойчивых материалов, является ключевым вопросом развития сенсбилизированных красителем солнечных элементов (dye-sensitized solar cells DSSC). Необходимыми свойствами обладают комплексные соединения переходных металлов ( $Ru^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ) на основе 4,4',4''-трикарбоксии-2,2':6',2''-терпиридина, а также его производных.

Объектами исследования были комплексы Ru(II) и Fe(II) с 4,4',4''-трикарбоксии-2,2':6',2''-терпиридином ( $H_3L$ ), общей формулы  $[M(H_3L)(NCS)_3]^-$ , где M-  $Ru^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ . С целью изучения электронной структуры и спектральных свойств металлокомплексов нами были проведены квантово-химическое моделирование с использованием методы теории функционала плотности (B3LYP/Lan2LDZ).

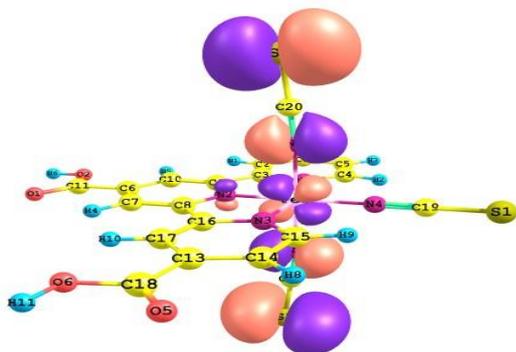
В обоих соединениях центральный атом комплексообразователя имеет октаэдрическую координацию. Состав граничных молекулярных орбиталей (ВЗМО и НСМО) имеет сходный характер. ВЗМО в основном состоит из  $d_{xy}$  атомных орбиталей металлов и p орбиталей атомов серы и азота. НСМО является  $\pi^*$  орбиталь, состоящая в основном из атомных орбиталей терпиридиновой части. Структурные параметры соединения на основе Ru (II) согласуются с данными РСА [1].



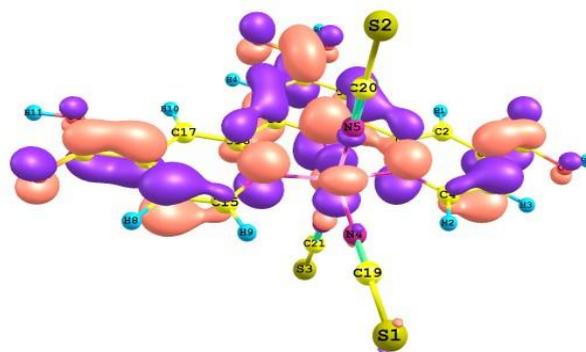
V3MO Ru(II)



HCMO Ru(II)

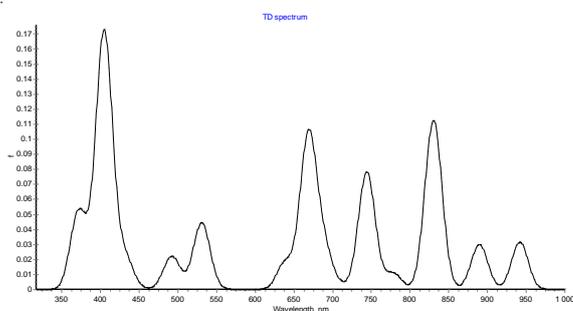


V3MO Fe(II)

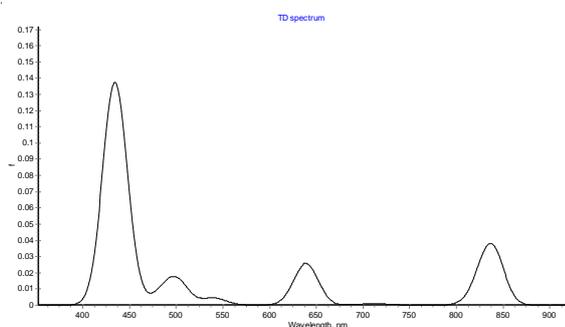


HCMO Fe(II)

Электронные спектры были промоделированы с использованием метода TDDFT на основе переходов с силой осцелятора  $f > 0$  в этанольном растворе (рис. 1).



Ru(II)



Fe(II)

Рис. 1. Электронные спектры поглощения соединений  $[M(H_3L)(NCS)_3]^-$ , где M-  $Ru^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ .

Полученный нами электронный спектр для комплекса Ru(II) согласуется с экспериментальным[2].

1. Shklover V., Nazeeruddin M.K., Grätzel M.// Appl. Organometal. Chem. - 2002. - V. 16. - P. 635;
2. Nazeeruddin M.K., Péchy P.// J.Am.Chem.Soc. - 2001. - V. 123. - P. 1613.

# ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТРИТЕРПЕНОВЫХ ГЛИКОЗИДОВ ПЛЮЩА И АЦЕТИЛСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ (АСПИРИНА)

Яковишин <sup>1</sup>Л.А., Гришковец <sup>2</sup>В.И., Корж <sup>1</sup>Е.Н., Копытов <sup>3</sup>Ю.П.

<sup>1</sup>Севастопольский национальный технический университет,  
г. Севастополь

<sup>2</sup>Таврический национальный университет  
им. В.И. Вернадского, г. Симферополь

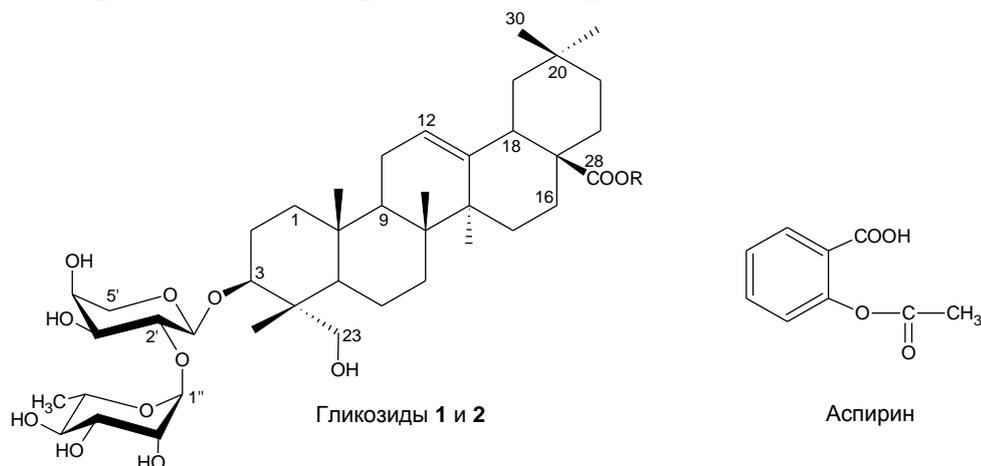
<sup>3</sup>Филиал Московского государственного университета  
им. М.В. Ломоносова, г. Севастополь  
*chemsevntu@rambler.ru*

В последнее время интенсивно изучается молекулярное комплексообразование растительных тритерпеновых гликозидов с различными биологически активными соединениями. Это перспективное направление можно использовать для снижения терапевтических доз, улучшения растворимости, повышения биодоступности и расширения спектра биологической активности лекарственных веществ.

Недавно начато изучение молекулярных комплексов главных тритерпеновых гликозидов плюща  $\alpha$ -хедерина (3-*O*- $\alpha$ -*L*-рамнопиранозил-(1 $\rightarrow$ 2)-*O*- $\alpha$ -*L*-арабинопиранозид хедерагенина, гликозида **1**) и хедерасапонина С (3-*O*- $\alpha$ -*L*-рамнопиранозил-(1 $\rightarrow$ 2)-*O*- $\alpha$ -*L*-арабинопиранозил-28-*O*- $\alpha$ -*L*-рамнопиранозил-(1 $\rightarrow$ 4)-*O*- $\beta$ -*D*-глюкопиранозил-(1 $\rightarrow$ 6)-*O*- $\beta$ -*D*-глюкопиранозид хедерагенина, гликозида **2**). При этом ИК-спектроскопическое исследование комплексообразования аспирина с гликозидами **1** и **2** ранее не проводилось.

Установлено, что наиболее значительные спектральные изменения наблюдаются при образовании комплекса аспирина с гликозидом **1**. Очевидно, что это связано с наличием карбоксильной группы в его молекуле. Спектральные данные указывают на образование межмолекулярных водородных связей с участием карбоксильных групп гликозида **1** и аспирина. Гликозид **2** формирует межмолекулярные водородные связи

между гидроксильными группами своих моносахаридных остатков и карбоксильной группой аспирина.



Гликозид 1: R=H;

гликозид 2: R=←βGlc<sub>p</sub>-(6←1)-βGlc<sub>p</sub>-(4←1)-αRha<sub>p</sub>

## СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ МЕТАЛЛ-ЛИГАНД КАК МЕТОД ОПТИМИЗАЦИИ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Зеленов В.И., Шабанова И.В., Андрийченко Е.О.

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар*

К настоящему времени разработано значительное количество методов синтеза координационных соединений [1].

Однако в любом из перечисленных методов значительную роль играет выбор оптимальных условий синтеза.

В настоящей работе рассмотрены способы предварительного исследования систем металл - лиганд при помощи спектроскопических методов. В частности, исследовались взаимодействия редкоземельных элементов с производными пиридина.

Исследование проводилось как классическими методами электронной спектроскопии, разработанными школой Н.С. Полуэктова [2], так и методом, основанным на применении спектроскопии высокого разрешения, причем, в этом случае использовались замороженные растворы, а запись спектров проводилась в термостатированных кюветах при температуре

кипения азота. В последнем случае, основываясь на эффектах Штарковского расщепления подуровней, удалось выявить области преферентного существования комплексных соединений того или иного состава, а, кроме того, установить параметры характеризующие характер связи.

При электрохимическом синтезе  $\beta$ -дикетонатов металлов применение электронной спектроскопии позволяет контролировать кинетические параметры процесса, например, для соединений меди, в видимой области спектра, наблюдается широкая полоса, интенсивность которой пропорциональна содержанию образующегося комплексного соединения.

Для гетерометаллических соединений неодима и железа с яблочной кислотой спектроскопически было установлено, что образуется комплексное соединение состава 1:1:2, причем область существования этого соединения соответствует значениям рН от 6,5 до 9 при условии десятикратного избытка лиганда.

В области более высоких значений рН оптическая плотность для исследуемой системы резко снижается, что, по всей вероятности, связано с образованием гидроксокомплексов в исследуемых системах.

1. Кукушкин В.Ю., Кукушкин Ю.Н. Теория и практика синтеза координационных соединений. Л.:Наука,1990.

2. Полуэктов Н.С.// Ж. неорг. химии. 1976, т. 21, № 10, с.2670.

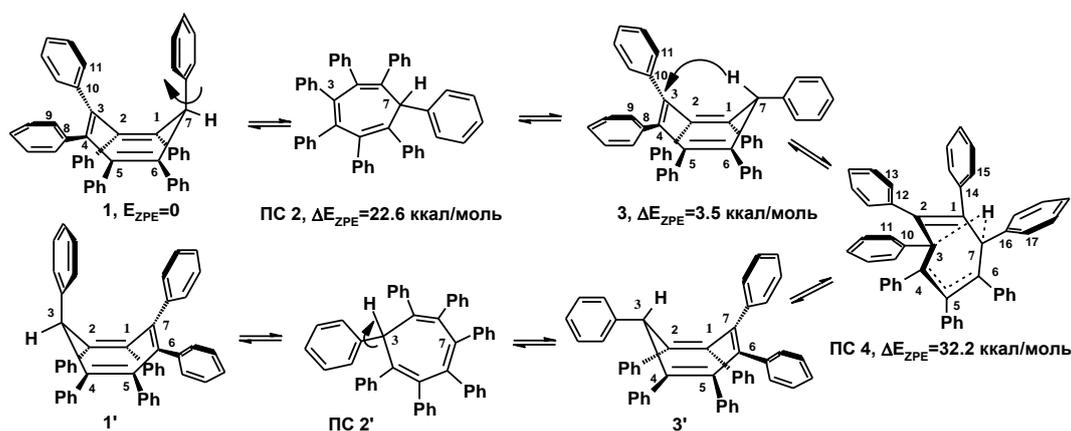
## **МЕХАНИЗМЫ СТЕРЕОХИМИЧЕСКОЙ И СТРУКТУРНОЙ НЕЖЕСТКОСТИ ЛИГАНДНОЙ СИСТЕМЫ ГЕПТАФЕНИЛЦИКЛОГЕПТАТРИЕНА**

*Дущенко Г.А., Михайлова О.И., Михайлов И.Е.  
Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону,  
mikhail@ipoc.rsu.ru*

Металлокомплексные производные пентафенилциклопентадиена и гептафенилциклогептатриена в настоящее время рассматриваются в качестве прототипов узлов молекулярных роторных моторов с конической зубчатой передачей, в которых стерически затрудненные вращения фенильных заместителей, определяющие хиральность конформации пропеллерного типа,

вызывают движение в  $\pi$ -координированном металлокомплексном фрагменте [1,2]. В связи с этим изучение детальных механизмов стереохимической и структурной нежесткости самих лигандных систем представляется актуальной задачей.

Расчетами с использованием теории функционала плотности показано, что 1,2,3,4,5,6,7-гептафенилциклогептатриен наиболее устойчив в конформации лодки циклогептатриенового кольца с атомом водорода в экваториальном положении. 1,5-Сигматропные сдвиги атома водорода по периметру семичленного кольца происходят при его аксиальном расположении через асимметричное переходное состояние с барьером  $\Delta E_{ZPE}^\ddagger$  28.7 ккал/моль. Аксиальное расположение атома водорода достигается путем инверсии семичленного кольца, сопровождаемой ортогональным поворотом фенильной группы при  $sp^3$ -гибризованном атоме углерода ( $\Delta E_{ZPE}^\ddagger$  22.6 ккал/моль). Суммарный энергетический барьер круговой перегруппировки атома водорода  $\Delta E_{ZPE}^\ddagger$  32.2 ккал/моль объясняет обнаружение изомеров при высокотемпературном синтезе ди(п-толил)пентафенилциклогептатриена. Барьер 1,5-сигматропных сдвигов фенильной группы на 19.7 ккал/моль выше, чем для конкурирующих сдвигов атома водорода.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-03-00179а), Программы Отделения ХНМ РАН (ОХ-1) и гранта Президента РФ (НШ-927.2012.3).

1. Brydges S., Harrington L.E., McGlinchey M.J. // *Coord. Chem. Rev.* – 2002. V. 233-234. – P. 75.

2. Field L.D., Lindall C.M., Masters A.F., Clentsmith G.K.B. // *Coord. Chem. Rev.* – 2011. – V. 255. - P. 1733.

**ПАРАМАГНИТНЫЙ ЯМР В РАСТВОРАХ  
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НИКЕЛЯ:  
ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ,  
КОНФОРМАЦИОННОЙ ДИНАМИКИ И  
ТЕРМОСЕНСОРНЫХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ С  
НИТРОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ**

Бабайлов С.П., Вострикова К.Э.

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

В комплексах никеля за счет парамагнитных сдвигов в спектрах ЯМР расширяется диапазон доступных для измерения констант скоростей химического обмена (ХО) по сравнению с диапазоном констант скоростей в родственных диамагнитных соединениях. Использование динамического ЯМР (ДЯМР) для определения внутримолекулярной динамики лигандов парамагнитных комплексов никеля можно рассматривать как новый методический прием изучения кинетики процессов ХО, протекающих в лигандах, со своей характерной областью применения. Этот методический подход проиллюстрирован на примере ДЯМР-исследования кинетики внутримолекулярной динамики комплексов никеля(II) с тридентатным иминонитроксильным бирадикалом  $[\text{Ni}(\text{BiRAD})\text{ReO}_4]$ . Найденная экспериментально конформационная динамика предположительно обусловлена взаимопревращением энантиомерных форм молекул комплексов.

Полученные методом ЯМР результаты свидетельствуют о перспективности практического применения исследованных комплексов в качестве термочувствительных контрастных ЯМР реагентов для МРТ.

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

# СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ АЗОМЕТИНОВ

## 1-АМИНО-2-ХАЛЬКОГЕНБЕНЗИМИДАЗОЛОВ

Чесноков<sup>1</sup> В.В., Кузьменко<sup>1</sup> Т.А., Власенко<sup>2</sup> В.Г., Ураев<sup>1</sup> А.И.,  
Диваева<sup>1</sup> Л.Н., Зубавичус<sup>3</sup> Я.В., Коршунова<sup>1</sup> Е.В.,  
Васильченко<sup>2</sup> И.С., Гарновский<sup>1</sup> Д.А., Бородкин<sup>2</sup> Г.С.,  
Этметченко<sup>1</sup> Л.Н., Бурлов<sup>2</sup> А.С.

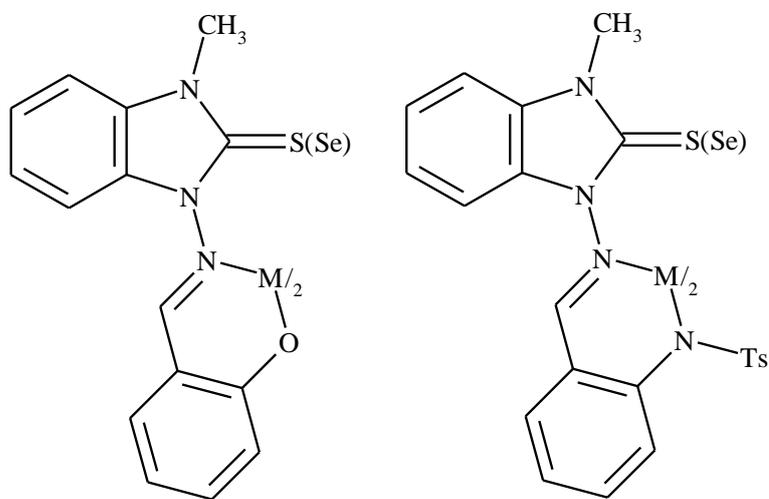
<sup>1</sup> НИИ физической и органической химии ЮФУ, г. Ростов-на-Дону;

<sup>2</sup> НИИ физики, г. Ростов-на-Дону;

<sup>3</sup> Курчатовский центр синхротронного излучения и нанотехнологии, Российский исследовательский центр «Институт Курчатова», г. Москва

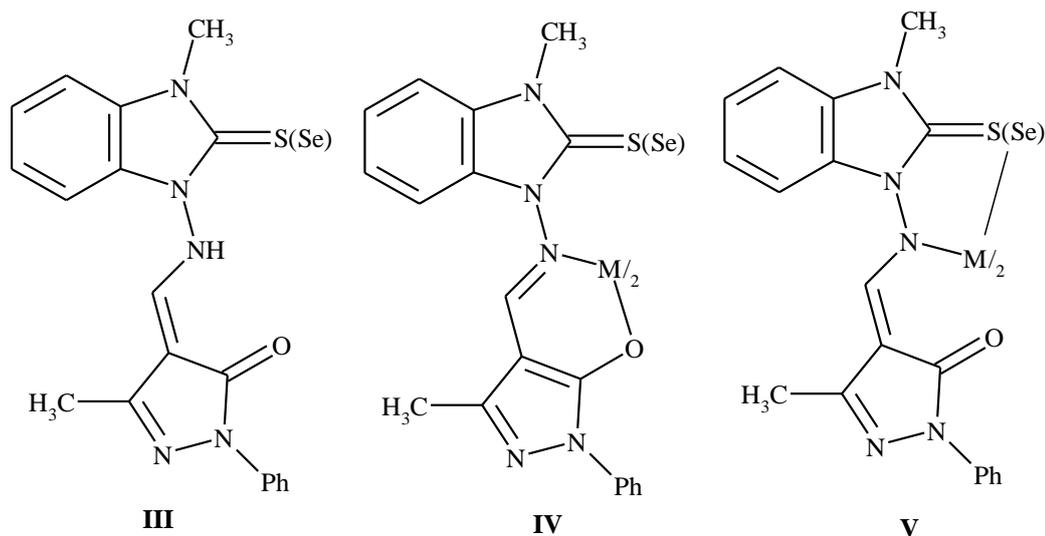
vas@ipoc.rsu.ru

Ранее нами описан синтез и исследование азометиновых производных 1-аминобензимидазола, содержащих атом халькогена во 2-м положении, и 2-тозиламино-(гидрокси)бензальдегидов и их металлокомплексов (**I**, **II**).



**I**      M = Co, Ni, Cu, Zn, Cd      **II**

В развитие данного подхода мы получили аналогичные лигирующие системы с 4-формилпиразол-5-оном (**III**) и металлохелаты на их основе (**IV-V**).



Спектральные исследования (ИК,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  1D и 2D ЯМР) показали, что азометины **III** существуют в keto-аминной таутомерной форме в твердом состоянии и растворе (DMSO).

Данные элементного анализа, спектрального (IR,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  1D и 2D ЯМР, XANES, EXAFS спектроскопия) и магнетохимических исследований показали, что полученные комплексы являются мономерами с составом  $\text{ML}_2$  (где HL - **III**) и обладают строением с координационной ячейкой  $\text{N}_2\text{O}_2$  для **IV** ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}$ ) и возможной дополнительной координацией атома халькогена (для селеновых производных). С другой стороны, данные спектроскопии ИК, ЯМР и EXAFS говорят, что цинковые и кадмиевые комплексы имеют координационное окружение  $\text{N}_2\text{S}(\text{Se})_2$  (**V**).

Таким образом, пиразольные производные образуют более широкий диапазон структур координационных соединений, чем их ароматические аналоги.

Данное исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации (грант МК 170.2011.3), Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 11-03-00475 и 12-03-00462) и Министерства образования и науки Российской Федерации (грант НШ-927.2012.3).

Все эксперименты выполнены на оборудовании ЦКП «Молекулярная спектроскопия».

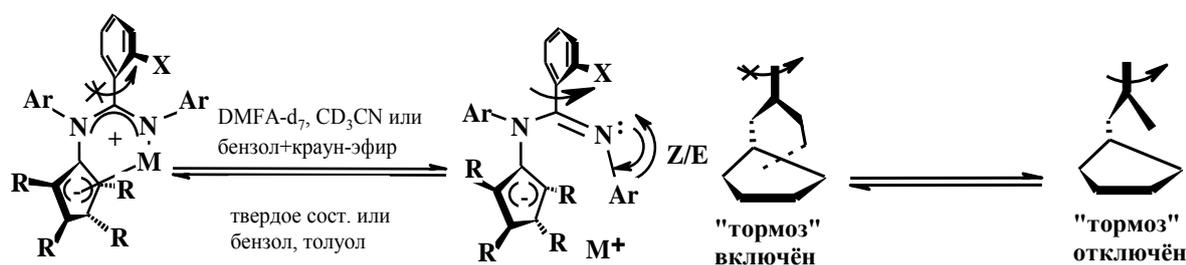
# МОЛЕКУЛЯРНЫЙ «ТОРМОЗ» НА ОСНОВЕ ХИРАЛЬНЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ С АМИДИНИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

Михайлов И.Е., Михайлова О.И., Душенко Г.А.

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

mikhail@ipoc.rsu.ru

На основе тетраметоксикарбонилциклопентадиенильных лигандов с амидиновым заместителем в боковой цепи получены металлокомплексы **1-5**, содержащие *s*-металлы (Li, Na, K, Rb, Cs).



**1-5 M=LI, NA, K, RB, CS**

Комплексы щелочных металлов **1-5** обладают хиральной структурой в неполярных растворителях, а в высокополярных или при добавлении соответствующего краун-эфира теряют её. Их стереохимическая нежесткость обусловлена динамическими процессами низкоэнергетической *E,Z* изомеризации относительно связи C=N и вращения асимметричного C-арильного заместителя вокруг C-C связи в анионе лиганда, образующегося при диссоциации комплексов. Из анализа формы линий индикаторных сигналов в спектрах ДЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  (от  $-50^\circ\text{C}$  до  $+80^\circ\text{C}$ ) определены энергетические барьеры процессов *E,Z* изомеризации ( $\Delta G^\ddagger_{25\text{C}}$  12.9-14.8 ккал/моль) и затрудненного вращения C-арильного заместителя ( $\Delta G^\ddagger_{25\text{C}}$  15.0-16.7 ккал/моль) в металлокомплексах **1-5** в полярных растворителях [1-3].

Структуры **1-5** могут рассматриваться как обратимый молекулярный «тормоз» для создания и остановки движения на микроскопическом уровне [4]. Так, в растворах соединений **1-5** в неполярных средах из-за внутримолекулярной координации металл-лиганд «тормоз» включен: *E,Z* изомеризация и свободное вращение C-Ar' заместителя не происходят и сохраняется

хиральная структура молекул. Замена растворителя на высокополярный или добавление соответствующего краун-эфира ведет к отключению «тормоза», при этом происходят *E,Z* изомеризация и свободное вращение C-Ar' заместителя с потерей хиральности молекулы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 11-03-00145а и 12-03-00179а), Программы Отделения ХНМ РАН (ОХ-1) и гранта Президента РФ (НШ-927.2012.3).

1. Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Минкин В.И. // Рос. хим. журнал. – 2004. - Т. 48. - С. 77.

2. Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Reck G., Schulz B., Zschunke A., Минкин В.И. // Докл. АН. – 2007. - Т. 412. - С. 645.

3. Душенко Г.А., Стариков Д.А., Михайлов И.Е., Минкин В.И. // Вестник ЮНЦ РАН. – 2009. - Т. 5. - С. 27.

4. Kelly T.R., et al. // J. Am. Chem. Soc. – 1994. - V. 116. - P. 3657.

## **2-СТИРИЛ-8-ГИДРОКСИХИНОЛИНОВЫЕ ЛИГАНДЫ И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ**

Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Буров О.Н.

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

*mikhail@ipoc.rsu.ru*

Многие 8-гидроксихинолиновые металлокомплексы широко используются в качестве светоизлучающих и электропроводящих материалов при конструировании органических светоизлучающих диодов (OLEDs – *organic light emitting diodes*) [1,2]. Однако большинство подобных металлокомплексов обладают довольно низкой растворимостью, поэтому при получении из них тонких электролюминесцентных пленок приходится использовать довольно жесткую методику вакуумного напыления. С целью повышения растворимости металлокомплексов на основе 8-гидроксихинолина в органических средах мы ввели во второе положение хинолинового фрагмента стирильные заместители конденсацией 8-гидрокси-2-метилхинолина с ароматическими альдегидами в уксусном ангидриде [3]. На основе 2-стирил-8-гидроксихинолинов получены бериллиевые комплексы, которые интенсивно люминесцируют ( $\phi \geq 0.2$ ) в желто-зеленой области видимого спектра.

Сами 2-стирил-8-гидроксихинолины люминесцируют с довольно низким квантовым выходом ( $\phi \leq 0.02$ ), что, очевидно, обусловлено безизлучательной дезактивацией их возбужденного состояния, связанной с фотоиницированным внутримолекулярным переносом протона в возбужденном состоянии (ESIPT - excited-state intramolecularly proton transfer) с фенольной группы на кольцевой атом азота хинолинового цикла. Протекание ESIPT процесса обусловлено существенным возрастанием кислотности фенольного гидроксила и основности пиридинового азота в 8-гидроксихинолиновой системе при переходе ее в возбужденное состояние [4]. Однако квантовый выход люминесценции метоксильных производных 2-стирил-8-гидроксихинолина ( $\phi \geq 0.3$ ) существенно выше, чем у исходных лигандов, поскольку в них ESIPT процесс отсутствует из-за замены подвижного фенольного протона на прочно связанную с кислородом метильную группу.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-03-00145a) и гранта Президента РФ (НШ-927.2012.3).

1. Hunga L.S., Chen C.H. // Materials Science and Engineering. – 2002. - R 39. – P. 143.
2. Chen C.H., Shi J.M. // Coordin. Chem. Rev. – 1998. – V. 171. – P. 161.
3. Сердюк О.В., Евсеенко И.В., Душенко Г.А., Михайлов И.Е. // ЖОрХ. - 2012. - Т. 47. - С. 83.
4. Bardez E., Devol I., Larrey B., Valeur B. // J. Phys. Chem. B. 1997, 101, 7786.

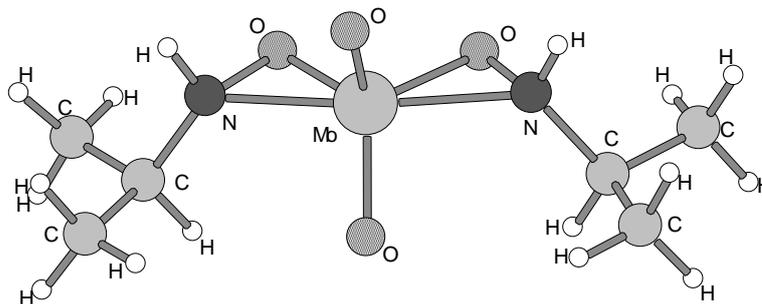
## **СТРОЕНИЕ И УФ-СПЕКТРЫ N-ИЗОПРОПИЛГИДРОКСИЛАМИНАТА МОЛИБДЕНА(VI)**

Ротов А.В., Уголкова Е.А., Гоева Л.В., Бейрахов А.Г.,  
Михайлов Ю.Н., Ильин Е.Г.

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

Исследованы кристаллическая структура и электронное строение нового комплекса молибдена с N-изопропил-гидроксиламином  $[\text{MoO}_2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NHO})_2]$ . Особенностью данного

комплекса является бидентатно-хелатная координация лиганда молибденом с образованием трехчленного металлоцикла NMoO.



По данным РМХ верхней занятой молекулярной орбиталью комплексов является преимущественно лигандная орбиталь гидросиламинатных лигандов. Нижней вакантной молекулярной орбиталью комплексов является преимущественно металлическая орбиталь центрального атома молибдена.

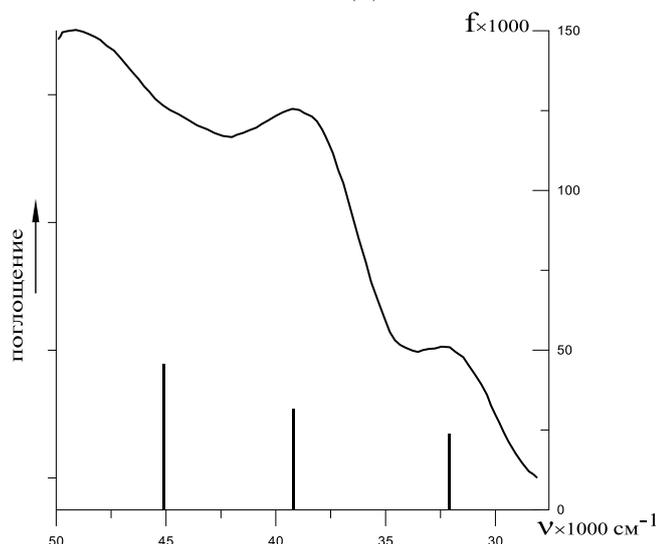


Рисунок — Экспериментальный спектр и расчетные силы осцилляторов электронных переходов.

Проведен расчет частот и силы осцилляторов электронных переходов в видимом и УФ-диапазонах. Экспериментально исследован УФ-спектр поглощения комплекса в растворе этанола. Зарегистрированы полосы поглощения с энергиями ~ 33000, 39000, 49000 см<sup>-1</sup>, что коррелирует с результатом расчета 32300, 39200, 45100 см<sup>-1</sup> (Рисунок).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 10-03-00470)

# СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ С 2,4-, 3,4-, 3,5-ПИРИДИНДИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Селиверстов А.М., Пикула А.А., Колоколов Ф.А.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар  
seliverstov\_93@mail.ru

Как известно [1], комплексные соединения  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  с дипиколиновой кислотой обладают высокой эффективностью люминесценции в видимой области. В научной литературе имеются публикации и по другим пиридиндикарбонovým кислотам [2]. Однако исследование их люминесцентных свойств отсутствуют. В связи с этим, целью работы было получить и изучить свойства координационных соединений  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  с 2,4-, 3,4-, 3,5-пиридиндикарбонowymi кислотами.

Синтез комплексов осуществляли путем смешивания водных растворов лигандов и металлов с мольным соотношением металла и лиганда 1:3. После смешивания рН раствора составлял около 4,0-4,5. Затем рН раствора доводили до 5,5-6,0, добавляя раствор КОН. После выпаривания осадки фильтровали на фильтрах Шотта под вакуумом и сушили при температуре 70°C.

Для полученных комплексных соединений с европием(III) и тербием(III) были записаны спектры люминесценции при длине волны возбуждения 290 нм (Рис.1-2).

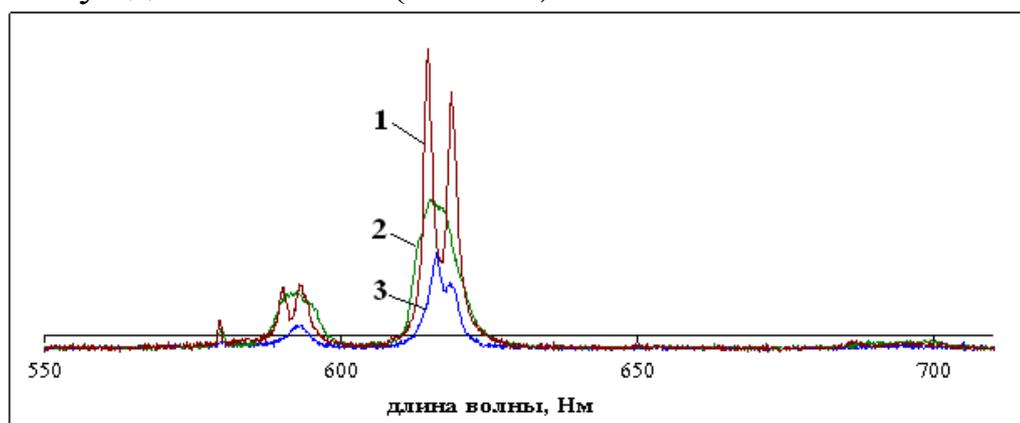


Рис. 1 Спектры люминесценции комплексных соединений европия с 3,4-пиридиндикарбоновой кислотой (1); 2,4- пиридиндикарбоновой кислотой (2) и 3,5-пиридиндикарбоновой кислотой (3).

Как видно, наибольшей интенсивностью люминесценции обладают комплексы с 3,4-пиридиндикарбоновой кислотой, что можно объяснить образованием более жесткого узла с наименьшим расстоянием между донорными атомами лиганда и ионом лантаноида. Более высокая интенсивность люминесценции 2,4-пиридиндикарбоновой кислоты по сравнению с 3,5-пиридиндикарбоновой кислотой может объясняться близким расположением атома азота, который может участвовать в координации молекулы лиганда относительно иона лантаноида.

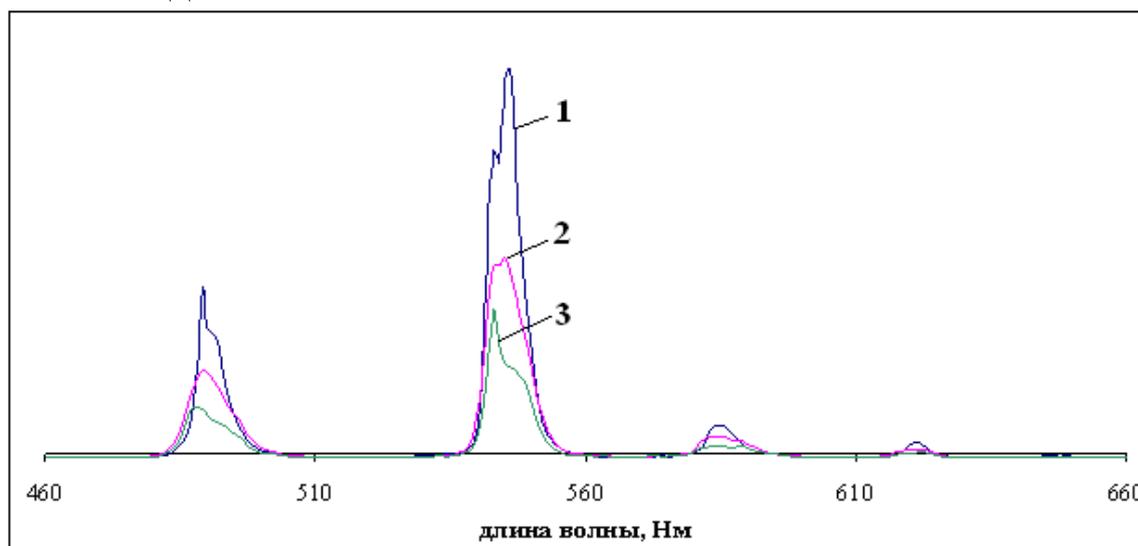


Рис. 2 Спектры люминесценции комплексных соединений тербия с 3,4-пиридиндикарбоновой кислотой (1); 2,4- пиридиндикарбоновой кислотой (2) и 3,5-пиридиндикарбоновой кислотой (3).

Спектры люминесценции исследуемых комплексных соединений с самарием и диспрозием зарегистрировать не удалось, что вероятно связано со слабым переносом энергии с аниона лиганда на излучающие уровни данных катионов, а также более низкой вероятностью излучающих переходов ионов диспрозия и самария.

1. Люминесценция дипиколиновых комплексов ионов лантанидов / Е.Б. Свешникова [ и др. ] // Оптика и спектроскопия. - 2003. - Т. 95. - № 6. - С. 961-970.

2. Полосы переноса заряда в спектрах возбуждения люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  в солях европия и изомеров пиридиндикарбоновых кислот / Л.Н. Пунтус [и др.] // Физика твердого тела. - 2002. - Т. 44. - № 8. - С. 1380-1384.

## **ХРОМАТО-МАССПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ БИОЦИДОВ ПРИ РАЗРАБОТКЕ ПРОТИВООБРАСТАЮЩИХ КОМПОЗИТОВ**

Петров Н.Н., Питькина Е.С., Шкабара Н.А., Горохов Р.В.

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар*

*nikpetro@yandex.ru*

Скорость высвобождения, вне зависимости от механизма выщелачивания, является фундаментальным параметром для оценки эффективности выщелачивающихся материалов. Относительно критической скорости высвобождения может быть дан прогноз времени жизни материала, а также скорректирован запас действующего вещества в препарате.

Нами для контроля этого параметра при разработке покрытий контактного типа, обладающих противообрастающими свойствами, использовался метод хромато-масспектрометрии. Десметрин и ципроконазол, использующиеся в композите как действующие вещества определялись в водных растворах, после экспонирования композитов.

При пробоподготовке использован метод жидкостной экстракции. Действующие вещества переводились в анализ с использованием бензола (для десметрина) и хлороформа (для ципроконазола). Предел обнаружения методики составил 0,25 мкг/пробу.

При детектировании в режиме соответствующих молекулярных ионов достигался наибольший предел обнаружения.

Процедура вычитания хроматограмм, полученных в режиме сканирования масс позволила определить потенциальные метаболиты действующих веществ.

Проделанная работа позволяет заключить о высокой информативности метода ГХ/МС при изучении стабильности веществ и позволяет детектировать соединения при их микросодержании.

# ХИНОЛИНОВЫЕ ЛИГАНДЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ - ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ОПТИЧЕСКИХ ДИОДОВ

Пасько<sup>1</sup> Л.В., Васильченко<sup>2</sup> И.С., Бичеров<sup>2</sup> А.В.,  
Бородкин<sup>2</sup> Г.С., Бичеров<sup>3</sup> А.А., Ревинский<sup>2</sup> Ю.В., Цупак<sup>3</sup> Е.Б.,  
Ульянов<sup>3</sup> Д.Н., Емельянова<sup>3</sup> М.Ю., Уфлянд<sup>1</sup> И.Е., Зайченко<sup>2</sup> С.Б.,  
Осипова<sup>4</sup> М.Л., Бурлов<sup>2</sup> А.С.

<sup>1</sup>Педагогический институт ЮФУ, г. Ростов-на-Дону;

<sup>2</sup>НИИ физической и органической химии ЮФУ, г. Ростов-на-Дону;

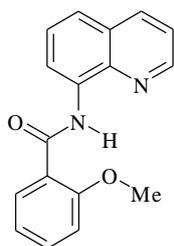
<sup>3</sup>Химический факультет ЮФУ, г. Ростов-на-Дону;

<sup>4</sup>ГБОУСПО РО «Ростовский базовый медицинский колледж»,  
г. Ростов-на-Дону

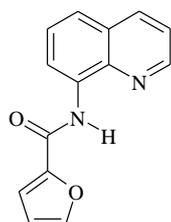
vas@ipoc.rsu.ru

Хинолины с протонодонорной группировкой в 8-м положении широко известны в качестве исходных соединений для синтеза большого числа металлохелатов в различными *p*-, *d*-, *f*-металлами, обладающих разнообразными свойствами, включая люминесценцию.

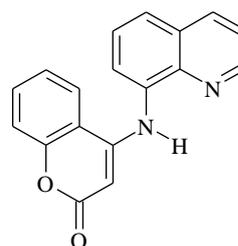
Мы синтезировали и исследовали хинолиновые лигатирующие системы (**I-III**) с акцептор-замещенной аминогруппой в 8-м положении, металлокомплексы на основе этих соединений (**IV-VI**: М = Ni, Co, Cu, Zn) и изучили их строение и спектральные свойства.



**I**

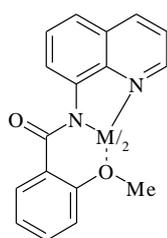


**II**

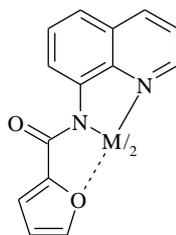


**III**

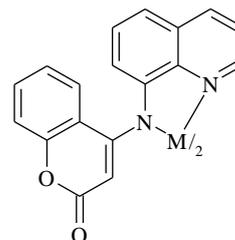
Данные элементного анализа, спектральных (ИК, УФ, ЯМР) и магнетохимических исследований говорят, что металлокомплексы (**IV-VI**) имеют состав  $ML_2$  (где HL - соединения **I-III**).



**IV**



**V**



**VI**

ИК, УФ спектральные и магнетохимические данные показывают, что комплексы **IV**, **V** имеют искаженное октаэдрическое строение, тогда как хелаты **VI** обладают тетраэдрическим координационным окружением.

Данное исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации (грант МК 170.2011.3), Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 11-03-00475 и 12-03-00462) и Министерства образования и науки Российской Федерации (грант НШ-927.2012.3).

Все эксперименты выполнены на оборудовании ЦКП «Молекулярная спектроскопия».

## **СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ КОМЕНОВОЙ КИСЛОТЫ**

Кузнецова С.Л., Костырина Т.В., Буков Н.Н.

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар*

*belma@rambler.ru*

Исследованы особенности комплексообразования коменовой кислоты с ионами переходных металлов. Определены формы связывания коменовой кислоты и состав образующихся комплексных соединений. Методами потенциометрического титрования определены константы диссоциации коменовой кислоты и константы образования коменатов состава 1:1 и 2:1. Для выяснения строения образующихся комплексов были записаны ИК спектры (Рис. 1) и спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (Рис. 2) порошков коменовой кислоты, моно- и дизамещенных комплексов.

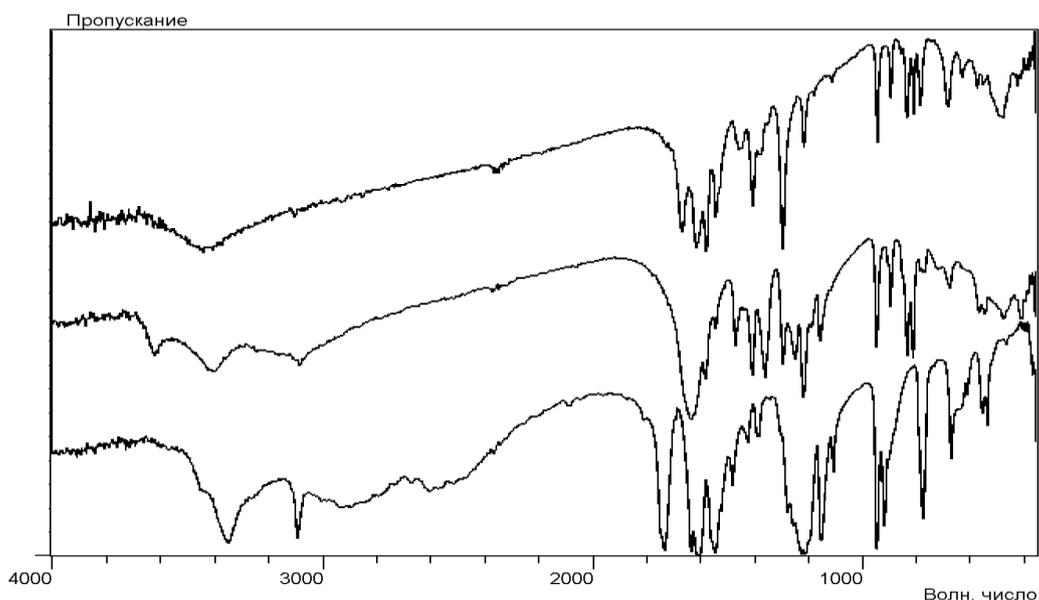


Рис. 1 ИК спектры коеновой кислоты (1), моно- (2) и дизамещенного (3) комплексов.

Геометрия координационных полиэдров изученных комплексных соединений была подтверждена теоретическим расчетом полуэмпирическим методом модели углового перекрывания.

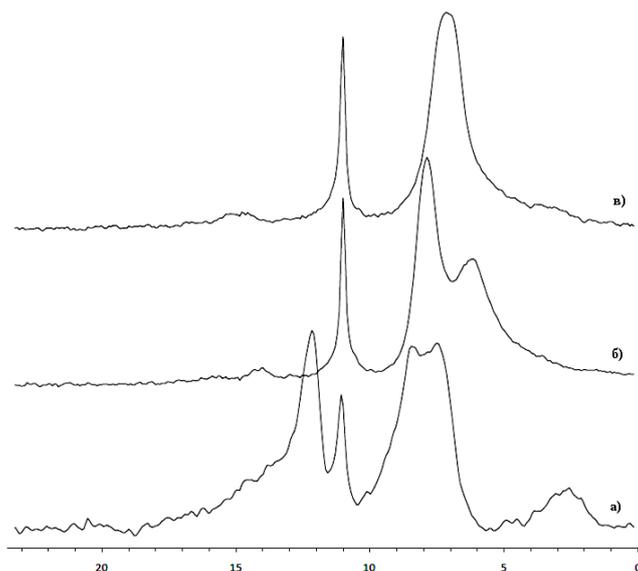


Рисунок 2 – Спектры ЯМР 1Н порошков: а) коеновой кислоты, б) моно- и в) дизамещенного комплекса.

Показано, что структура комплексов в твердом состоянии различна: в отличие от монозамещенных коенатов в образовании дизамещенных комплексов участвует кетонная группа коеновой кислоты.

## ПОЛУЧЕНИЕ 2D УПОРЯДОЧЕННЫХ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ КОБАЛЬТА

Репина И.Н., Соколов М.Е.

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар  
arhiiren@inbox.ru*

На сегодняшний день наиболее актуальной прикладной задачей физики, химии, материаловедения и других смежных областей является получение новых 2D - упорядоченных магнитных материалов, которые могут быть использованы в разработке систем записи и хранения информации, новых постоянных магнитах, в системах магнитного охлаждения, в качестве магнитных сенсоров и т.п. Но несмотря на достаточное количество методов получения магнитных наночастиц и наноматериалов, в настоящее время, пожалуй, единственным методом обеспечивающий строгую 2D – упорядоченность ферромагнитных наночастиц является метод Ленгмюра – Блоджетт. Однако, данный подход в получении магнитных материалов, исходя из литературных данных, практически не использован. Таким образом, целью работы явилось получение 2D – упорядоченных ансамблей наночастиц кобальта для создания новых магнитных материалов.

В качестве координирующих магнитные наночастицы кобальта систем, были выбраны мицелярные растворы анионного ПАВ (стеарата натрия). Подобные системы, позволяют получать частицы с небольшим распределением по размерам и при этом их синтез протекает в мягких условиях, и не требует создания дорогостоящих установок и оборудования.

Для установления истинности мицелярного раствора и контроля за размером получаемых магнитных наночастиц, методом кондуктометрии была определена критическая концентрация мицеллообразования стеарата натрия, равная 0,0001 моль/л. Далее методом синтеза в прямых мицеллах были получены наночастицы кобальта. Как оказалось, их размер зависит от мольного соотношения стеарата натрия и  $\text{Co}^{2+}$  в исходном мицелярном растворе и варьируется от 50 до 150 нм.

Процесс формирования наночастиц кобальта в мицелярном растворе был исследован с помощью спектрофотометрии (Рис.1).

Видно, что с течением времени после восстановления, концентрация ионов металла уменьшается, что указывает на образование наночастиц.

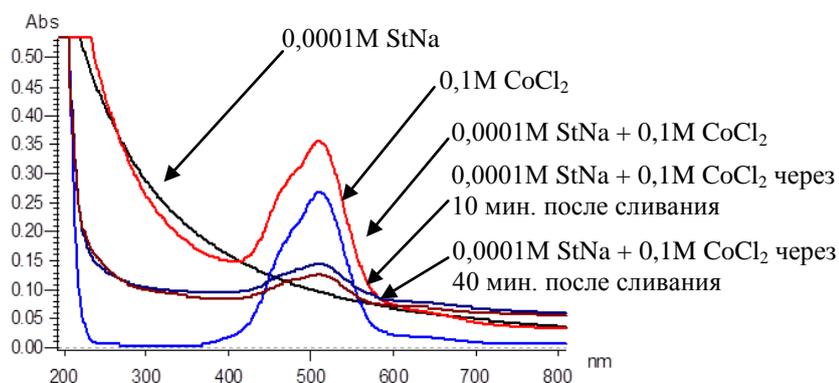


Рис.1. Электронные спектры поглощения мицелярных растворов.

Молярное соотношение  $\text{StNa}/\text{Co}^{2+}$ , приводящее к наименьшему диаметру наночастиц кобальта было определено как 1/10.

Для получения массива 2D упорядоченных магнитных наночастиц кобальта была применена технология Ленгмюра-Блоджетт с последующим отжигом пластины в течение 1 часа при  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  в инертной атмосфере. Методом атомно-силовой микроскопии было показано достаточно равномерное распределение наночастиц кобальта по подложке. При этом размер получаемых частиц равен порядка 10-15 нм (Рис. 2).

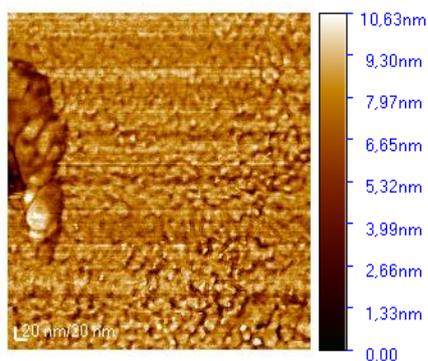


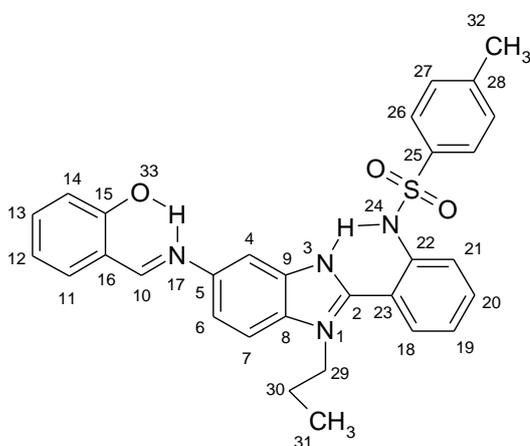
Рис.2. Топология пленки наночастиц кобальта.

# ГЕТЕРОЯДЕРНАЯ И МНОГОМЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР ПОТЕНЦИАЛЬНО ТЕТРАДЕНТАТНЫХ ИМИНОВ БЕНЗИМИДАЗОЛА И ИХ ЦИНКОВЫХ КОМПЛЕКСОВ

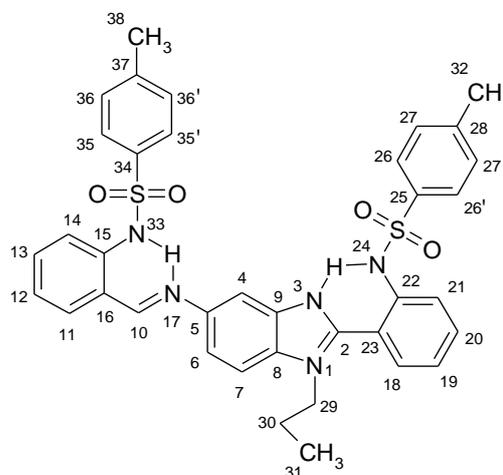
Кошкиенко Ю.В., Бородкин Г.С., Николаевский С.А.,  
Коршунова Е.В., Ураев А.И., Васильченко И.С.,  
Гарновский Д.А., Бурлов А.С.

*НИИ физической и органической химии ЮФУ, г. Ростов-на-Дону  
vas@ipoc.rsu.ru*

Настоящее исследование посвящено установлению строения бензимидазольных лигандов **I**, **II**, обладающих двумя хелатоформными группировками, и определению локализации координационной связи в их цинковых комплексах **III**, **IV** с использованием гетероядерной ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ) и многомерной (COSY, EXSY, HSQC, HMBC) спектроскопии ЯМР, что позволило выполнить отнесение всех сигналов в вышеупомянутых спектрах.

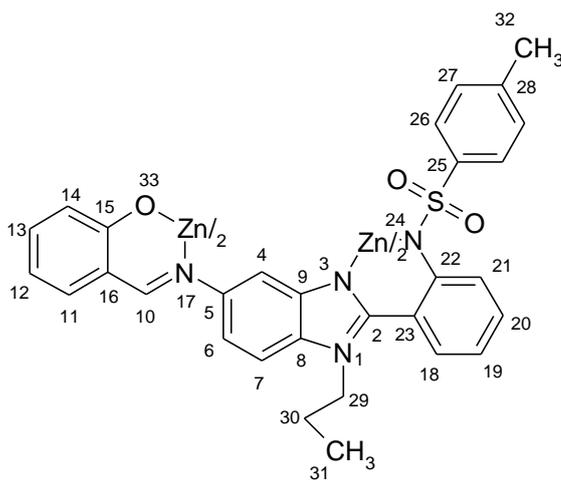


Нумерация атомов в **I**

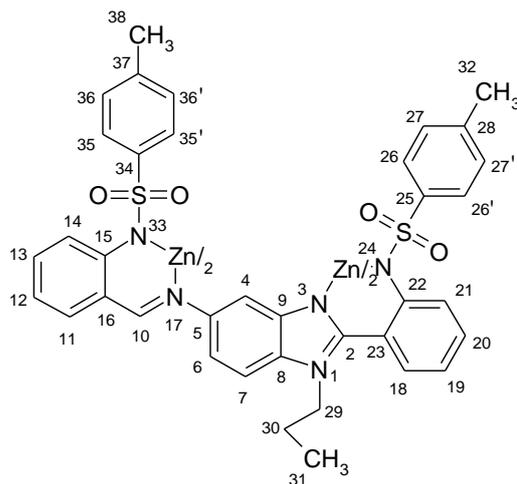


Нумерация атомов в **II**

Сравнение спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , and  $^{15}\text{N}$  оснований Шиффа **I**, **II** и их цинковых координационных соединений **III**, **IV** демонстрирует исчезновение сигналов протонов  $\text{H}_{24}$  и  $\text{H}_{33}$ , сопровождающееся значительными сдвигами сигналов  $\text{N}_3$ ,  $\text{N}_{17}$ ,  $\text{N}_{24}$ ,  $\text{N}_{33}$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_{10}$ , что может быть объяснено образованием комплексов по обоим хелатирующим группировкам.



Нумерация атомов в III



Нумерация атомов в IV

Однако пространственное строение молекул I и II не допускает координации одного атома цинка внутри одной молекулы лиганда. Полученные результаты не позволяют сделать однозначный вывод о строении агрегатов молекул комплексов - цепочечной или кольцевой; для ответа на этот вопрос необходимо провести исследование при помощи РСА.

Таким образом, нами показано, что исследованные производные бензимидазола образуют с цинком металлокомплексы по обеим хелатирующим группировкам состава ZnL.

Данное исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации (грант МК 170.2011.3), Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 11-03-00475 и 12-03-00462) и Министерства образования и науки Российской Федерации (грант НШ-927.2012.3).

Все эксперименты выполнены на оборудовании ЦКП «Молекулярная спектроскопия».

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СУКЦИНАТА ЦИНКА

Зеленов В.И., Алескерова Э.И., Швырева П.С.

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар*

Ранее был осуществлен синтез сукцинатов ряда элементов по обменной реакции их солей и сукцината натрия [1]. Хорошо известно, что электрохимический синтез позволяет получить целевые соединения необходимой степени чистоты в одну

стадию с достаточно высоким выходом и малыми затратами времени. В наших предыдущих работах был описан электрохимический синтез ряда координационных соединений d- и f-элементов.

Целью настоящей работы являлось исследование электрохимического синтеза сукцината цинка, что позволяло выявить области преферентного использования той или иной методики получения указанного соединения. Синтез проводился в водно-этанольной среде, подробная методика синтеза описана нами ранее [2].

Значение плотности тока составляло  $8,5 \text{ mA/cm}^2$ , поскольку при меньших значениях плотности тока скорость протекания процесса крайне мала, а при большем значении плотности тока наблюдается интенсивная эрозия электродов, что приводит к загрязнению осадка цинковой пылью.

К 20 минуте электролиза наблюдалось интенсивное помутнение раствора, а затем на дно электролизера выпадал белый осадок, который отделяли от маточного раствора фильтрованием под вакуумом и высушивали до постоянной массы. Выход полученного соединения составлял около 70 % от теоретически возможного, а результаты проведенного химического анализа показали, что соотношение металла и лиганда в полученном соединении 1:1, кроме того, в его состав входит кристаллизационная вода.

Для идентификации синтезированного соединения были записаны его ИК-спектры.

В спектрах лиганда обнаружены полосы поглощения в области  $2800\text{-}2600\text{cm}^{-1}$ , соответствующие поглощению карбоксильных групп лиганда, связанных водородными связями. Полоса поглощения ассиметричного валентного колебания карбоксильной группы проявляется в виде интенсивного пика при  $1700\text{cm}^{-1}$ , а полоса симметричного валентного колебания - при  $1410\text{cm}^{-1}$ .

В случае полученного комплексного соединения полосы поглощения  $2800\text{-}2600\text{cm}^{-1}$  исчезают, а полосы поглощения соответствующие колебаниям карбоксильной группы смещаются до  $1570$  и  $1400\text{cm}^{-1}$ . Подобное смещение полос поглощения свидетельствует об эффектах комплексообразования, а значение

$\Delta\nu$  позволяет предположить замыкание хелатного цикла, по аналогии с ранее исследованными соединениями меди (II). Аналогичные закономерности были нами выявлены для сукцинатов цинка, полученных реакциями обмена.

Таким образом, метод электрохимического синтеза позволяет получить сукцинаты цинка, состав и предположительное строение координационного узла которых соответствуют аналогичным параметрам соединений, полученных реакциями обмена.

1. Бадовская Л.А., Найденов Ю.В., Рудакова С.Г., Зеленов В.И. // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2000, т. 43, № 1, с. 95-99.

2. Зеленов В.И., Шабанова И.В., Цокур М.Н. // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2009, т. 52, № 4 с. 114-116.

## **НОВЫЕ ЛЮМИНИСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

Репина<sup>1</sup> И.Н., Михайлов<sup>2</sup> И.Е., Соколов<sup>1</sup> М.Е.

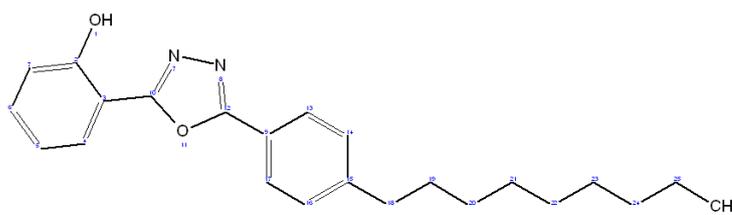
<sup>1</sup>*Кубанский государственный университет, г. Краснодар*

<sup>2</sup>*Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону*

*arhiiren@inbox.ru*

В настоящее время внимание многих исследователей сосредоточено на создании высокоэффективных органических электролюминесцентных источников света на основе организованных молекулярных систем. Примером подобных систем являются плёнки Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ). Однако на сегодняшний день технология Ленгмюра-Блоджетт, позволяющая воспроизводимо получать двумерные моно- и мультислои на основе органических амфифильных веществ и их соединений, практически не используется в разработке новых люминесцентных материалов. Поэтому цель работы состояла в получении ПЛБ на основе амфифильного лиганда, содержащего в головной группе эффективный люминофор, для создания 2D-упорядоченных тонкопленочных люминесцентных материалов.

В качестве объекта исследования был выбран оксодиазольный лиганд (**L**), синтезированный в Южном научном центре РАН в лаборатории профессора И.Е. Михайлова.



Исследование люминесцентных свойств ПЛБ **L** было начато с рассмотрения поведения его монослоев Ленгмюра на поверхности водной субфазы. Процессы, проходящие в монослое, изучали путем анализа изменения характера его изотерм сжатия в зависимости от концентрации **L** в исходном растворе и наносимого объема раствора. Особенностью всех изотерм сжатия монослоев **L**, явилось отсутствие выраженного коллапса монослоя, при достаточно высоких значениях поверхностного давления, что позволяет отнести их, к так называемому, L2 типу. Подобное поведение монослоя, вероятно, связано со структурой молекулы **L**, а именно наличием в ней массивной головной группы. В процессе сжатия монослоя, молекулы в нем укладываются в шахматном порядке, что приводит к его перестройке.

По результатам анализа изотерм сжатия монослоев **L** были построены зависимость площади, приходящаяся на одну молекулу лиганда в монослое ( $A_0$ ) и давления коллапса его монослоев ( $\pi_{\text{коллапса}}$ ) от концентрации лиганда в исходном растворе и наносимого объема раствора, что позволило установить оптимальные параметры получения истинного монослоя Ленгмюра необходимых для качественного нанесения ПЛБ.

Электронные и спектры люминесценции ПЛБ **L** были исследованы для образцов содержащих 2, 6 и 10 слоев пленки. Электронные спектры поглощения (ЭСП) ПЛБ **L** идентичны ЭСП **L** в растворе. Построенная линейная зависимость увеличения оптической плотности ПЛБ с ростом числа монослоев, свидетельствует об однородности нанесения пленки по толщине. Анализ спектров люминесценции ПЛБ **L** показал, что пленка эффективно люминесцирует в области 400 нм. При этом полоса люминесценции в пленке более узкая, чем в растворе, что связано с малой сольватируемостью молекул лиганда в ПЛБ.

Поверхности двухслойной ПЛБ были исследованные методом атомно-силовой микроскопии (Рис.1). Плёнка, имеет достаточно однородную поверхность. Некоторые дефекты в ней можно связать с типом переноса монослоя на кварцевую подложку.

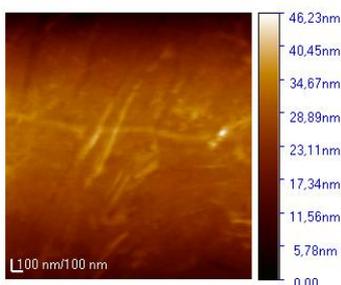


Рис.1 Топология двухслойной ПЛБ **L**

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МЕТАЛЛОХЕЛАТОВ АЦИЛГИДРАЗОНОВ НОРБОРНАДИЕНОВОГО АЛЬДЕГИДА

Ширин<sup>1</sup> А.А., Васильченко<sup>2</sup> И.С., Черноиванов<sup>2</sup> В.А.,  
Бородкин<sup>2</sup> Г.С., Ревинский<sup>2</sup> Ю.В., Уфлянд<sup>1</sup> И.Е., Зайченко<sup>2</sup> С.Б.,  
Осипова<sup>3</sup> М.Л., Бурлов<sup>2</sup> А.С., Брень<sup>2</sup> В.А.

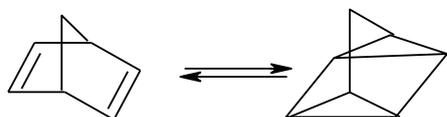
<sup>1</sup>Педагогический институт ЮФУ, г. Ростов-на-Дону;

<sup>2</sup>НИИ физической и органической химии ЮФУ, г. Ростов-на-Дону;

<sup>3</sup>МБОУ СОШ № 53, г. Ростов-на-Дону

vas@ipoc.rsu.ru

Актуальной проблемой современной химии является создание веществ, способных к хранению информации. Одним из классов таких соединений являются производные норборнадиена, способные к обратимой изомеризации в кадрициклан (схема 1).

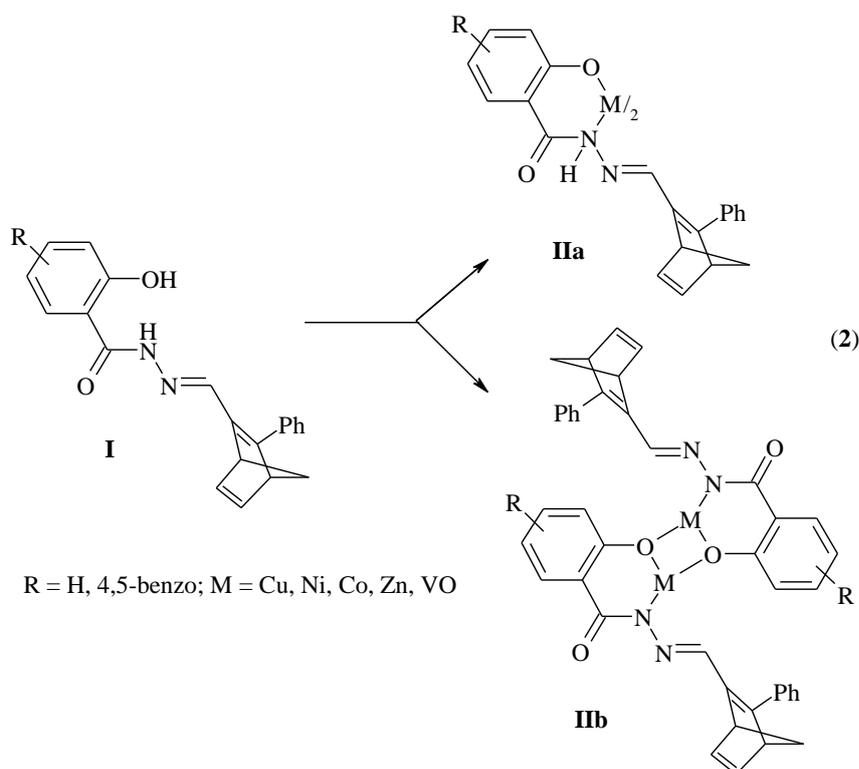


Несмотря на очевидную перспективу практического применения вышеуказанных соединений, координационная химия производных норборнадиена ограничена несколькими примерами металлоорганических комплексов.

Нами синтезированы и исследованы новые ацилгидразоны (**I**) и их металлокомплексы (**II**).

Гидразоны **I** могут образовывать два типа комплексов: мооядерные **IIa** и биядерные **IIb** (см. схему 2).

Данные элементного анализа, спектральных исследований и магнетохимических измерений говорят о том, что полученные металлохелаты имеют димерную структуру **IIb**. Исследования при помощи УФ спектроскопии показали способность соединений **I** и **II** к перегруппировке в соответствующие производные квадрициклана.



Таким образом, нами показано, что ацилгидразоны норборнадиенового альдегида и их металлокомплексы являются веществами с перспективными спектральными свойствами, которые можно использовать, в частности, для оптической записи информации.

Данное исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации (грант МК 170.2011.3), Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 11-03-00475 и 12-03-00462) и Министерства образования и науки Российской Федерации (грант НШ-927.2012.3).

Все эксперименты выполнены на оборудовании ЦКП «Молекулярная спектроскопия».

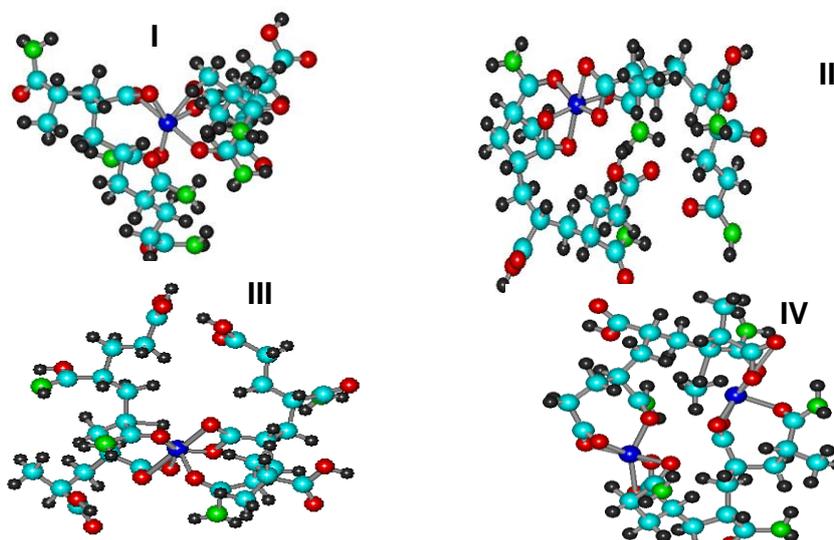
# СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИЭДРА МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНОГО КОМПЛЕКСА КОБАЛЬТА (II) С СОПОЛИМЕРОМ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И АКРИЛАМИДА

Зайцев А.С., Буикликий В.Д., Буков Н.Н.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар  
s\_work@inbox.ru

Получены и изучены свойства металлополимерных соединений кобальта(II) с сополимерами акриловой кислоты и акриламида с молекулярными массами 7000-16000 у.е.

Строение фрагментов комплексных соединений кобальта(II) с ПАК:ПАА(1:1)



	$E_{\text{total}}$ kcal/mol	$E_{\text{binding}}$ kcal/mol	$E_{\text{electronic}}$ kcal/mol	$\Delta H$ , kcal/mol	$\Delta H_{\text{form}}$ , kcal/mol	$\Sigma_{\text{dipole}}$
I	-234720	-10142	-2895312	-900	-113588	4
II	-236297	-9886	-2822581	-907	9505	6
III	-240061	-10010	-2807789	-979	-23057	9
IV	-255759	-10512	-3156025	-1273	28258	7

На основании экспериментальных спектральных данных и результатов полуэмпирического расчета предположена геометрия образующихся координационных полиэдров.

# ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ С N-ЗАМЕЩЕННЫМИ АНТРАНИЛОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Мутузова М.Х., Шамсутдинова М.Х.

*Чеченский государственный университет, г. Грозный  
humaidovna@mail.ru*

Комплексы лантаноидов(III) с ароматическими карбоновыми кислотами являются перспективными материалами эмиссионных слоев при создании электролюминесцентных устройств. Преимущество ароматических карбоксилатов перед другими комплексами лантаноидов ( $\beta$ -дикетонаты, пиразоланаты,  $\delta$ -оксихинолинаты и др.) заключается в простоте их получения, высокой термической и фотостабильности.

В настоящей работе изучены люминесцентные свойства комплексов лантаноидов с N-замещенными антраниловыми кислотами:

- 2-(метиламино)бензойная кислота,
- 2-[(3,4-диметоксибензил)амино]бензойная кислота,
- 2-[(4-хлорофенил)амино]бензойная кислота,
- 2-[(2-гидроксибензоил)амино]бензойная кислота.

Комплексные соединения синтезировали из водно-спиртовых растворов, содержащих лиганд и соль металла в мольном соотношении  $Ln:HL=1:3$ . Согласно данным элементного анализа полученные комплексы представляют собой гидраты состава  $LnL_3 \cdot 2H_2O$ .

На основании записанных спектров люминесценции всех полученных комплексных соединений установлено, что достаточно эффективно люминесцируют комплексные соединения тербия(III), однако интегральная эффективность полос испускания незначительно выше, чем в случае обычно используемого для сравнения бензоата тербия(III). В случае комплексных соединений других лантаноидов в спектрах люминесценции наблюдается флуоресценция лиганда, а полос испускания ионов лантаноидов нет, что говорит о неэффективной передаче энергии возбуждения с аниона N-метилантраниловой кислоты на соответствующий ион лантаноида.

# МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ d-ЭЛЕМЕНТОВ С БЕНЗОКСАЗИНАМИ

Исаева Э.Л., Шамсутдинова М.Х.

*Чеченский государственный университет, г. Грозный  
humaidovna@mail.ru*

1,2-Дигидро-4Н-3,1-бензоксазины, имея во втором положении в качестве заместителя гидроксифенильный радикал, являются потенциально тридентатными лигандами, способными при комплексообразовании с переходными металлами образовывать различные хелатные циклы. Одновременно, незамещенные в четвертом положении дигидробензоксазины способны к таутомерному превращению в линейную азометиновую форму (основания Шиффа). Учитывая явно выраженную биологическую активность бензоксазина исследование строения и свойств его комплексных соединений с «металлами жизни» является перспективной областью бионеорганической химии.

Изучены магнитные свойства комплексных соединений: исследование температурной зависимости молярной магнитной восприимчивости комплексных соединений меди(II) и никеля(II) указывает на наличие обменного взаимодействия антиферромагнитного типа между ионами металлов, что также связано с образованием биядерной структуры. Теоретические расчеты позволили предположить наиболее эффективные каналы обмена, позволяющие объяснить влияние электронной природы мостиковых атомов и парамагнитных центров в обменных параметрах, а также переходных атомов хелатных циклов на характер магнитного взаимодействия.

# СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ С 3,5-ДИМЕТОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ

Палашина А.В., Порофиева Ю.А., Токаренко П.С.,  
Колоколов Ф.А.

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар*

Как известно, комплексные соединения европия(III) и тербия(III) с ароматическими карбоновыми кислотами обладают эффективной люминесценцией в видимой области. На люминесцентные характеристики комплексов существенное влияние оказывает природа лиганда, в частности тип и положение заместителя в бензольном кольце. Поэтому нами изучаются комплексы лантаноидов с бензойными кислотами, имеющими различные заместители. В настоящей работе были изучены комплексные соединения 3,5-диметоксибензойной кислоты.

Комплексные соединения синтезировали по стандартной методике взаимодействия растворов, содержащих соль лантаноида и аммиачную соль лиганда. После синтеза продукты отфильтровывали и сушили в вакуумной печи до постоянного веса. Согласно данным элементного и термогравиметрического анализа полученные комплексные соединения являются безводными и их состав отвечает общей формуле  $LnL_3$ .

Спектры флуоресценции комплексных соединений гадолиния используются для определения триплетных уровней лигандов, так как для иона  $Gd^{3+}$  ближайший возбужденный терм лежит в УФ области и поэтому спектр флуоресценции связан с переходом молекулы лиганда из возбужденного триплетного уровня в основной синглетный. Спектр люминесценции комплекса  $GdL_3$  представляет собой сумму нескольких индивидуальных полос люминесценции. Для их разделения нами была использована компьютерная программа ГАЭС, разработанная на кафедре общей и неорганической химии КубГУ. В результате обработки были получены две полосы испускания с максимумами при 25253 и 27248  $cm^{-1}$  соответственно. За энергию триплетного уровня принимается более низкоэнергетическая полоса испускания, т.е. для аниона

3,5-диметоксибензойной кислоты энергия триплетного уровня составляет величину  $25253 \text{ см}^{-1}$ .

Для интенсивной люминесценции комплексных соединений лантаноидов необходимо чтобы разница между триплетным уровнем лиганда и излучающим уровнем лантаноида составляла величину  $1800\text{-}3500 \text{ см}^{-1}$ . Как видно из представленной диаграммы указанная разница для ионов  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  превышает значение  $3500 \text{ см}^{-1}$ , следовательно комплексные соединения с данными ионами не будут интенсивно люминесцировать. Для  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Dy}^{3+}$  разница оптимальна для интенсивной люминесценции.

Как показал эксперимент, комплекс  $\text{TbL}_3$  действительно интенсивно люминесцирует,  $\text{EuL}_3$  и  $\text{DyL}_3$  незначительно, а люминесценцию  $\text{SmL}_3$  зарегистрировать не удалось.

Комплекс  $\text{TbL}_3$  по интенсивности превышает бензоат тербия в 5,56 раз, комплекс  $\text{EuL}_3$  - меньше бензоата европия в 3,2 раза. Сравнения спектров люминесценции остальных полученных комплексных соединений нами проведено не было, так как их интенсивность люминесценции не значительна.

Исходя из полученных результатов, комплексное соединения тербия с 3,5-диметоксибензойной кислотой можно рекомендовать как эффективный люминофор.

## АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Boris I. Kharisov	5	Бородкин Г.С.	47, 98, 133,
E.G. de Casas-Ortiz	5		145, 177, 186,
Gabuda S.P.	60		191, 196
H. Leija	5	Ботова О.Ю.	39
Kolesnikov A.S.	60	Браун А.В.	80, 107
Konkina I.G.	68	Брень В.А.	196
Moroz N.K.	60	Буиклиский В.Д.	163, 198
Murinov Yu.I.	68	Буквецкий Б.В.	30
Oxana V. Kharissova	5	Буков Н.Н.	21, 56, 58,
Sabylinskii A.V.	60		132, 136, 147,
Starikova Z.A.	68		187, 198
Александров Г.Г.	43, 151	Буланов А.О.	69
Алексеев В.Г.	64	Бурдуков А.Б.	113
Алескерова Э.И.	192	Бурковская Н.П.	151
Али Шейх Бостанабад	110	Бурлов А.С.	47, 91, 93, 95, 98,
Аль-Тахан Рана А.А.	83		133, 135, 177,
Андрийченко Е.О.	173		186, 191, 196
Антина Е.В.	76, 78, 100,	Буров О.Н.	158, 180
	102, 105	Ванников А.В.	95
Антина Л.А.	100, 102, 105	Вард М.	31
Анцышкина А.С.	133	Варнек В.А.	17, 26
Артюшкина Ю.М.	61	Васильченко И.С.	47, 95, 145, 177,
Ахмадуллина Н.С.	122		186, 191, 196
Бабайлов С.П.	12, 176	Вершинин М.А.	113
Бажина Е.С.	43	Вивдич А.А.	37
Барышев М.Г.	160	Викрищук А.Д.	70
Басов А.А.	160	Викрищук Н.И.	70
Бахтибекова Р.М.	128	Вирич А.С.	138
Бейрахов А.Г.	181	Власенко В.Г.	16, 47, 93, 98,
Бекбудова Ш.	28		108, 124, 126,
Березин М.Б.	78, 90		133, 162, 177
Бичеров А.А.	39, 186	Вовк М.А.	10
Бичеров А.В.	186	Войцеховская С.А.	45
Богомяков А.С.	93	Волынкин В.А.	37
Болотин С.Н.	37, 160	Воробьев В.А.	120
Бондарева С.О.	139	Воронов В.К.	8
Борисенко Н.И.	39, 148, 150	Воронова М.И.	111
Борисенко С.Н.	39, 148, 150	Вострикова К.Э.	176
Борисов Ю.А.	74	Вьюгин А.И.	76, 78, 100,
Борисова А.О.	122		102, 105

Габуда С.П.	118	Зайцев А.С.	198
Галлямов М.Р.	52	Зайченко С.Б.	145, 186, 196
Ганцев Ш.Х.	166	Закирьянова О.В.	139
Гарбузова И.А.	122	Заполоцкий Е.Н.	12
Гарновский А.Д.	135	Зверева Г.А.	22
Гарновский Д.А.	47, 91, 93, 95, 98, 133, 177, 191	Зеленов В.И.	173, 192
Годовиков И.А.	72	Зубавичус Я.В.	93, 98, 133, 177
Гоева Л.В.	181	Ильин Е.Г.	181
Голубева М.В.	64	Исаева Э.Л.	200
Голубева Н.Д.	135	Кабальнова Н.Н.	143
Горбунова Ю.Е.	165	Кабин Е.В.	120
Горохов Р.В.	56, 185	Калиновская И.В.	30
Горюнова А.В.	12	Калмыкова А.Г.	104
Грабовский С.А.	143	Канажевский В.В.	18, 33
Гришковец В.И.	172	Кандрашина Т.Ф.	28
Гулакова Е.Н.	72	Касаткина Т.Б.	56
Гусева Г.Б.	76, 78, 100, 102, 105	Кашаев Д.В.	56
Гуськов Г.Е.	145	Квятковская Л.В.	128
Давлатшоева Д.А.	128	Келбышева Е.С.	74
Даниленко Т.Н.	124, 126	Кискин М.А.	47, 49, 86, 133, 151
Дацун С.Н.	160	Клейн Е.В.	153
Демина Л.И.	86	Ковальчукова О.В.	83, 110
Джардималиева Г.И.	135	Коган В.А.	24, 69, 116, 170
Джимак С.С.	160	Козин С.В.	160
Диваева Л.Н.	177	Козлова С.Г.	52, 118
Дмитриев А.В.	91, 95	Козюхин С.А.	49, 86, 165
Доброхотова Ж.В.	86	Кокунов Ю.В.	165
Донец В.А.	10	Колечко Д.В.	153
Дудина Н.А.	76, 78	Колодина А.А.	61, 66
Душенко Г.А.	13, 20, 23, 51, 61, 70, 174, 179, 180	Колоколов Ф.А.	23, 51, 54, 130, 183, 201
Егоров Е.Н.	49	Комяк А.И.	88, 96
Езерницкая М.Г.	74	Копытин А.В.	85
Ельцов И.В.	113	Копытов Ю.П.	172
Емельянов В.А.	120	Корж Е.Н.	172
Емельянова М.Ю.	186	Коротеев П.С.	86
Еременко И.Л.	43, 49, 151	Коршунова Е.В.	93, 98, 133, 177, 191
Ефимов Н.Н.	43, 49, 86, 151	Косинов Д.А.	104
Жижин К.Ю.	115	Костырина Т.В.	187
Жихарева П.А.	30	Кочубей Д.И.	18, 33
Зажогин А.П.	88, 96	Кошкинко Ю.В.	91, 191

Кравченко Э.А.	155	Муринов Ю.И.	139, 143
Крестьянинов М.А.	111	Мутузова М.Х.	199
Кривенцов В.В.	36	Назаренко М.А.	54, 138, 154
Ксенофонтов А.А.	102, 105	Николаев А.А.	51, 130
Кубасов А.С.	115	Николаевский С.А.	93, 191
Кужаров А.А.	35	Никонова А.Ю.	78
Кужаров А.С.	35	Новиков Д.О.	56
Кузнецов Н.Т.	115	Новоторцев В.М.	22, 43, 86
Кузнецова С.Л.	187	Норицын С.И.	140, 144
Кузьменко Т.А.	47, 177	Нурматов Т.М.	28
Левашов А.С.	56	Осипова М.Л.	186, 196
Левченко В.Ф.	163	Остахов С.С.	166
Левченков С.И.	24, 69, 70, 93, 98, 116, 133, 162	Офлиди А.И.	54, 138, 154
Лекарь А.В.	39, 148, 150	Павлова М.С.	10
Лемейтйнен Х.	31	Пайвин А.С.	140, 144
Лермонотов А.С.	133	Палашина А.В.	201
Лесин А.В.	66	Панюшкин В.Т.	3
Лифинцева Т.А.	47	Пасько Л.В.	186
Лойм Н.М.	74	Перегудов А.С.	72
Локшин Б.В.	74, 122	Петров Н.Н.	185
Луков В.В.	24, 116	Петрова Л.А.	135
Лыпенко Д.А.	91, 95	Петроченкова Н.В.	30
Лысенко К.А.	47, 98	Пикула А.А.	41, 183
Мазепа А.В.	62	Питькина Е.С.	185
Максименко Е.В.	148, 150	Плюснин В.Ф.	31
Мальцев Е.И.	91, 95	Поздняков И.П.	31
Матвеев Е.Ю.	115	Полякова Д.Ю.	124, 126
Мащенко С.А.	133, 135	Полякова И.Н.	110, 115
Метелица А.В.	95	Помогайло А.Д.	135
Милов А.А.	39	Помогайло С.И.	135
Минин В.В.	15, 22, 43, 49, 108	Пономаренко А.Г.	104
Минкин В.И.	61, 91, 95	Попов Л.Д.	24, 69, 70
Мирочник А.Г.	30	Порофиева Ю.А.	201
Михайлов И.Е.	13, 20, 23, 51, 61, 70, 158, 174, 179, 180, 194	Привалов В.И.	85
Михайлов Ю.Н.	181	Пуля А.В.	162
Михайлова О.И.	174, 179	Пушкарева Г.А.	132
Мишинкин В.Ю.	143	Радченкова О.С.	145
Мороз Н.К.	52	Разгоняева Г.А.	85, 165
Морозов А.Н.	69	Распопова Е.А.	69
		Рахимова М.М.	28, 128
		Ревинский Ю.В.	70, 186, 196
		Репина И.Н.	189, 194
		Ретивов В.М.	115

Родина Т.А.	168	Уфлянд И.Е.	186, 196
Ротов А.В.	15, 181	Ушаков И.А.	8
Рыжиков М.Р.	118	Федоренко Е.В.	30
Садиков Г.Г.	133	Федоров В.Е.	118
Саломатова В.А.	31	Федорова О.А.	72
Саяпин Ю.А.	61	Федосов С.Р.	160
Седакова Т.В.	30	Федотов М.А.	36
Сейфуллина И.И.	62, 108, 162	Филонова О.В.	148, 150
Селиверстов А.М.	183	Хохряков А.А.	140, 144
Сергеев Н. М.	7	Хурсан С.Л.	166
Сергиенко В.С.	110, 133	Цатурян А.А.	170
Сидоров А.А.	49	Цивадзе А.Ю.	95
Скороход Л.С.	108, 162	Цупак Е.Б.	186
Собур А.Ю.	80, 107	Черникова Е.Ю.	72
Соколов М.Е.	45, 189, 194	Черноиванов В.А.	196
Сохраненко Г.П.	108	Чесалов Ю.А.	18
Спирихин Л.В.	139	Чесноков В.В.	47, 177
Старикова А.А.	81	Четверикова В.А.	104
Степанец Д.О.	51, 130	Чибирай П.С.	96
Страшнова С.Б.	83, 110	Чижик В.И.	10
Стрелков В.Д.	80, 107	Шабанова И.В.	173
Султанбаев М.В.	166	Шамсутдинова М.Х.	199, 200
Супоницкий К.Ю.	24	Шашков Д.И.	160
Суров О.В.	111	Швырева П.С.	192
Сушкова С.Н.	150	Ширин А.А.	196
Сыроватка Ю.А.	58	Ширяева Т.А.	104
Татевосян М.М.	124, 126	Шишилов О.Н.	122
Тимошенко Н.И.	26	Шишов А.С.	30
Ткачев С.В.	120	Шкабара Н.А.	147, 185
Ткаченко Н.	31	Шматкова Н.В.	62
Ткаченко С.В.	72	Шундалов М.Б.	88, 96
Токаренко П.С.	201	Щербаков И.Н.	24, 69, 116, 170
Трибельгорн А.К.	136	Этметченко Л.Н.	177
Троицкий С.Ю.	36	Юсупов Н.З.	28
Туполова Ю.П.	24	Ютанова С.Л.	90, 100
Тюрин А.В.	86	Яковишин Л.А.	172
Уголкова Е.А.	15, 181		
Ульянов Д.Н.	186		
Умрейко Д.С.	88, 96		
Ураев А.И.	47, 91, 93, 98, 133, 177, 191		