

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

**СПЕКТРОСКОПИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ**

**Тезисы докладов
XIV Международной конференции
г. Туапсе, 24–30 сентября 2017 г.**

**Краснодар
2017**

УДК 535.33:543.4
ББК 22.344
С 714

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

С 714 Спектроскопия координационных соединений: тез. докл.
XIV Международной конференции. – Краснодар: Кубанский гос. ун-т,
2017. –353 с. – 200 экз.

Настоящее издание содержит тезисы докладов XIV Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений», посвященной актуальным проблемам развития спектроскопических методов исследования координационных соединений. Изложены результаты спектроскопических исследований процессов комплексообразования в растворе, вопросы строения и свойств комплексных соединений, а так же использование практически важных свойств комплексных соединений в электронике, экологии, медицине, фармакологии и других областях науки и техники.

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

Мероприятие проводится при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 17-03-20534-г.

УДК 535.33:543.4
ББК 22.344

ISBN 978-5-9909925-2-8

©Кубанский государственный
университет, 2017

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

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

РАБОЧАЯ ГРУППА ОРГКОМИТЕТА

В.В. Доценко	д-р хим. наук, КубГУ (Краснодар)
Ф.А. Колоколов	канд. хим. наук, КубГУ (Краснодар)
А.И. Офлиди	канд. хим. наук, КубГУ (Краснодар)
М.Е. Соколов	канд. хим. наук, КубГУ (Краснодар)
А.А. Николаев	аспирант, КубГУ (Краснодар)
А.А. Капустина	студент, КубГУ (Краснодар)

ИССЛЕДОВАНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНА МЕТОДОМ ЯМР

В.Т. Панюшкин

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

Развивающиеся в последние годы нанотехнологии находят все более широкое применение в медицине и фармацевтике, в частности, при разработке способов векторной (направленной) доставки лекарственных веществ. Создание систем, обеспечивающих стабильность препаратов, улучшение их фармакокинетических и фармакодинамических свойств, а также адресную доставку в нужные органы, является исключительно важным для медицины и фармакологии. Поэтому чрезвычайно важным становится вопрос о медико-биологических свойствах координационных соединений d-элементов (Cu, Zn и другие), которые играют немаловажную роль во многих процессах в биологических системах, а также f-элементов, которые, как известно, являются редкоземельными зондами в химии и биологии.

Из множества видов исследованных наноразмерных частиц и материалов уже несколько десятилетий внимание исследователей привлекают циклодекстрины (ЦД). Интерес к ним обусловлен их циклической структурой и способностью образовывать за счёт внутренней полости многочисленные соединения включения с различными гидрофобными "гостями".

Методом ЯМР изучено комплексообразование в системе: β -циклодекстрин – аминокислота (α -гистидин, β -фенил- α -аланин) – ион РЗЭ [1].

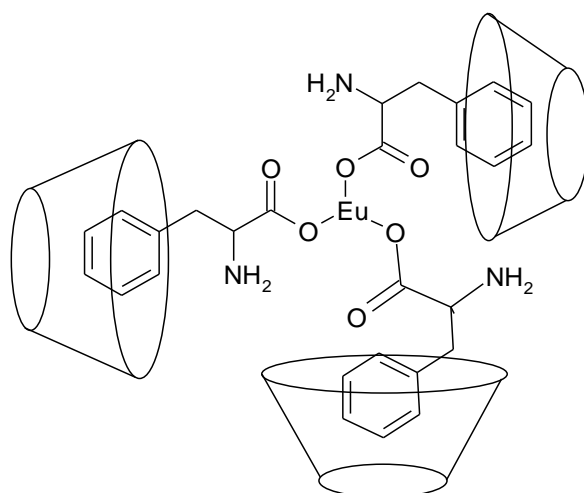
Существование комплекса включения в растворе доказывали методом ЯМР-спектроскопии с эффектом Оверхаузера для макромолекул (ROESY). Для трехкомпонентного комплекса с эквимольным соотношением аминокислота : РЗЭ : β -циклодекстрин и для двухкомпонентных комплексов аминокислот с β -циклодекстрином были записаны спектры ROESY. Наличие кросс-пиков в спектрах всех видов комплексов

свидетельствует о пространственной близости протонов № 3 и 5 циклодекстрина и фенильных протонов аминокислот. Можно сделать вывод, что при добавлении иона РЗЭ аминокислота не покидает полость циклодекстрина, а координирует с металлом за счет гидрофильной карбоксильной группы, которая находится за пределами полости.

Было проведено исследование комплексообразования в системе β -циклодекстрин(β -CD) – β -фенил- α -аланин – Eu^{3+} в твердом виде. Согласно полученным данным (ИК-спектры, термогравиметрия, ЯМР) в комплексообразовании с РЗЭ участвуют молекулы аминокислоты, инкапсулированные в полости β -циклодекстрина. Подтверждением факта формирования комплекса являются данные ^{13}C ЯМР-спектроскопии. Данные фотолюминесценции говорят о понижении симметрии локального окружения иона Eu^{3+} .

В рамках молекулярного моделирования проводилась оптимизация равновесной геометрии отдельно каждого составляющего комплекса включения и комплекса в целом.

Исходя из всех данных, получается предполагаемая структурная формула комплекса.



Комплекс β -ЦД- $\text{Eu}(\text{Phe})_3$

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

АМБИДЕНТАТНОСТЬ ПОЛИДЕНТАТНЫХ ЛИГАНДОВ

Н.Н. Буков

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

Понятие амбидентатности лигандов часто неоправданно путают с полидентатностью и зачастую амбидентатными называют бидентатные лиганды. В тоже время между этими понятиями наблюдается существенная разница. Так, полидентатность – это просто наличие нескольких донорных групп, способных к координации с ионом металла, а амбидентатность подразумевает обязательное наличие гетероатомных донорных групп, различно связывающихся с ионами металла-комплексообразователя.

В своё время А.Д. Гарновским с соавторами [1] было подробно проанализировано это различие на примерах O,N-, O,S- и N,S-содержащих лигандов и проанализировано строение и некоторые свойства их комплексов с различными ионами металла-комплексообразователя в рамках принципа жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО).

В КубГУ на примере природных α -аминокислот [2] изучены многие виды и типы координационных соединений d- и f-элементов с этими типичными амбидентатными лигандами.

В докладе приводятся данные по строению и свойствам некоторых аминокислотных комплексов d- и f-элементов, не вошедшие в цитируемую выше монографию, а также обсуждается роль дополнительных донорных групп α -аминокислот на процессы комплексообразования.

1. Гарновский А.Д., Васильченко И.С., Гарновский Д.А. Современные аспекты синтеза металлокомплексов. Основные лиганды и методы. Ростов н/Д.: ЛаПО. 2000., 355 с.

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

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ С КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

*Ф.А. Колоколов¹, И.Е. Михайлов², Г.А. Душенко²,
Т.В. Костырина¹*

¹Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

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

kolokolov@chem.kubsu.ru

В последние годы наблюдается повышенный интерес к люминесцентным комплексным соединениям лантаноидов в связи с их применением в молекулярной электронике, энергосберегающих технологиях, хемо- и биосенсорике. При этом к ним предъявляется ряд требований: эффективная люминесценция в видимой или ближней инфракрасной области, высокая растворимость в органических растворителях, способность возгоняться, фото- и термостабильность, электронная или дырочная проводимость, способность образовывать однородные тонкие пленки.

Для получения полифункциональных комплексных соединений обычно используют различные лиганды, каждый из которых несет определенную функцию. Так, если необходимо получить комплексное соединение, обладающее эффективной люминесценцией и проводимостью, то синтезируют смешаннолигандное комплексное соединение, где один лиганд выступает в качестве «антенны» для иона лантаноида, а второй – обладает проводимостью. Однако данный подход имеет существенный недостаток: такие соединения и материалы (особенно высокочистые) сложны в получении и менее устойчивы чем бинарные. Нами предлагается использование органических лигандов, содержащих различные функциональные группы в составе одной молекулы, придающие комплексному соединению полифункциональность. Данный подход позволяет упростить синтез комплексных соединений и материалов на их основе, а также увеличить их устойчивость. Научных работ, где используется данный подход гораздо меньше, чем описывающих разнокомпонентные системы.

Нами получен ряд алкилоксибензойных кислот с углеводородными радикалами длиной 8, 12, 14 и 16 атомов углерода в орто- и пара-положениях, а также комплексные соединения европия(III) и тербия(III) с ними. На основе данных соединений методом центрифужного полива получены и изучены тонкопленочные материалы. Установлено, что данные соединения способны образовывать однородные аморфные пленки, обладающие зеленой в случае тербия и красной в случае европия люминесценцией. Так же дифильная природа данных соединений позволила получить и изучить мономолекулярные пленки по технологии Ленгмюра-Блоджетт.

Известно, что при получении смешаннолигандного комплексного соединения лантаноида с 1,10-фенантролином удается повысить эффективность люминесценции в несколько раз, а также данный лиганд способен придать комплексу дырочную проводимость. В связи с этим нами была получена 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновая кислота и ее комплексы с люминесцирующими в видимой области лантаноидами. Исходя из данных по спектрам люминесценции, можно сделать вывод, что из всех полученных комплексных соединений координационное соединение европия можно рекомендовать как перспективный люминесцентный материал.

Помимо этого, были получены комплексные соединения с рядом замещенных бензойных кислот и установлено влияние типа и положения заместителя на эффективность внутримолекулярного переноса энергии с органического лиганда на ион лантаноида и, следовательно, на эффективность люминесценции комплексного соединения в целом.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С ПРИСАДКАМИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

В.К. Воронов

*Иркутский национальный исследовательский технический
университет, г. Иркутск, Россия
voronov@istu.edu.ru*

Хорошо известно, что полимерные материалы находят широкое применение во многих технологических процессах и инженерных системах, что часто обусловлено их высокими механическими свойствами и относительно низкой стоимостью. Один из распространенных методов улучшения характеристик таких материалов основан на использовании присадок. Исследования показали, что добавление в полимерную матрицу углеродных нанотрубок придает полученному материалу новые свойства, обусловленные их уникальными характеристиками. Модуль Юнга однослойных нанотрубок достигает значений порядка 1 ТПа, что является рекордным значением для всех известных материалов. Это открывает возможность создания композитных материалов на основе полимеров, обладающих улучшенными характеристиками.

Наряду с выдающимися механическими характеристиками углеродные нанотрубки обладают хорошей электропроводностью, поэтому их введение в полимерную матрицу придает композитному материалу электропроводящие свойства. Это значительно расширяет круг возможных применений композитных материалов и привлекает к изучению электрических свойств таких материалов широкий круг исследователей. Удельная электрическая проводимость углеродных нанотрубок достигает порядка 10^6 См·м⁻¹, что на 15 – 20 порядков величины превышает значения, типичные для большинства полимеров. При таком огромном различии проводимостей достаточно небольшого количества присадки углеродных нанотрубок для того, чтобы полимер стал проводящим. Одно из преимуществ использования углеродных нанотрубок в качестве электропроводящей присадки к

композитным материалам связано с высоким аспектным отношением (отношение длины нанотрубки к ее диаметру) этих объектов. Благодаря этому свойству углеродных нанотрубок добавление их к полимерной матрице в количестве порядка 0,1 % вызывает повышение электропроводности полученного композита на 8 – 10 порядков величины и переводит материал из класса диэлектриков в класс проводников. При этом проявляется перколяционный характер проводимости материала, согласно которому при малом содержании проводящей присадки перенос заряда осуществляется по небольшому количеству проводящих каналов, образующихся при контакте частиц присадки.

Порог перколяции, определяемый как содержание присадки, при котором материал становится проводящим, зависит от таких факторов, как структура частиц присадки, тип полимерных материалов, а также от аспектного отношения и степени упорядочения частиц присадки в композите. Зависимость порога перколяции от аспектного отношения частиц присадки особенно существенна в случае, когда в качестве присадки используется углеродные нанотрубки, для которых величина аспектного отношения может достигать $10^3 - 10^4$. Положение порога перколяции обратно пропорционально величине аспектного отношения и может находиться в пределах 0,01 – 0,1 %. Это важное обстоятельство привлекает исследователей к проблеме разработки проводящих композитных материалов на полимерной основе с присадками углеродных нанотрубок.

В докладе будут представлены результаты экспериментальных исследований особенностей электрической проводимости полимерных композитов, содержащих добавки углеродных нанотрубок.

1. Елецкий А.В., Книжник А.А., Потапкин Б.В., Кенни Х.М. Электрические характеристики полимерных композитов, содержащих углеродные нанотрубки // Успехи физических наук. 2015., Т. 185., № 3., С. 225–270.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ПОЛИДЕНТАТНЫХ АНИЛИНОМЕТИЛИДЕНТИОБАРБИТУРАТОВ

В.В. Доценко¹, И.К. Украинаец¹, Г.Д. Крапивин²

¹Кубанский государственный университет,

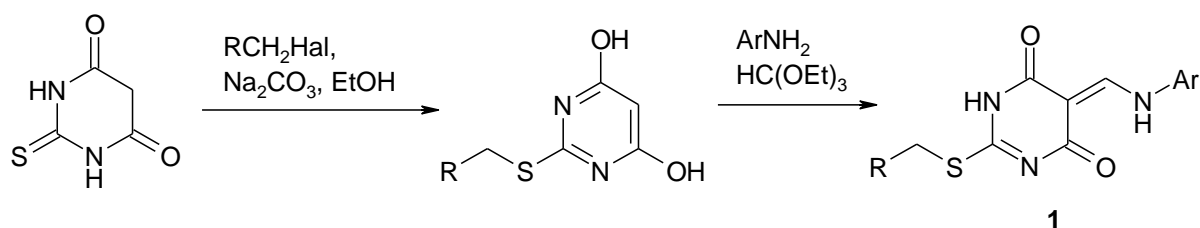
г. Краснодар, Россия

²Кубанский государственный технологический университет,

г. Краснодар, Россия

victor_dotsenko_@mail.ru

Тиобарбитуровая кислота и ее производные широко используются в реакциях комплексообразования. Нами разработан простой и доступный способ получения полидентатных лигандов **1**, имеющих енаминокарбонильный фрагмент. Способ основан на двустадийном протоколе, включающем 1) алкилирование тиобарбитуровой кислоты по атому серы, с образованием 2-(алкилтио)-4,6-дигидроксипиримидинов, 2) реакцию последних с анилинами и триэтилортоформиатом, протекающую в условиях сплавления.



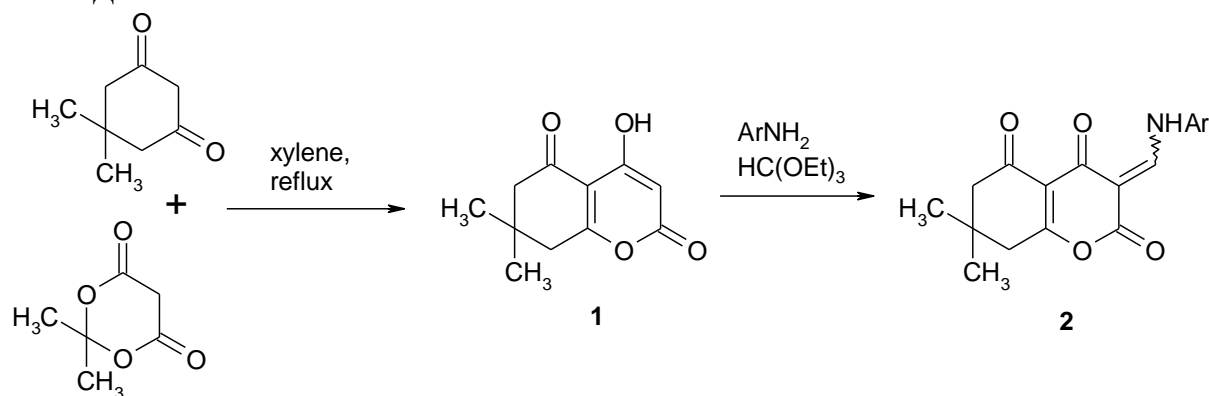
Енаминокарбонильные соединения **1** синтезированы с высокими выходами, представляют собой окрашенные в оттенки желтого порошки, растворимые в ДМФА, ДМСО и ацетоне. Строение соединений **1** подтверждено методами 2D ЯМР-спектроскопии (COSY, HSQC, HMBC), ИК-спектрофотометрии, масс-спектрометрии (LCMS). В настоящее время ведутся исследования синтетического потенциала полученных соединений **1**.

СИНТЕЗ ПОЛИДЕНТАТНЫХ ЛИГАНДОВ РЕАКЦИЕЙ НОВЫХ 4-ГИДРОКСИКУМАРИНОВ С ПЕРВИЧНЫМИ АМИНАМИ И ТРИЭТИЛОРТОФОРМИАТОМ

В.В. Доценко, А.А. Мачуха

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

Малонильные гетероциклы – гетероциклические производные малоновой кислоты – весьма широко используются в органическом синтезе, в аналитической химии, а также для получения новых полидентатных лигандов. Ранее в литературе был описан способ получения производного 4-гидроксикумарина **1** с выходом 54%, основанный на сплавлении димедона с кислотой Мельдрума [1]. Мы усовершенствовали способ получения соединения **1** и изучили некоторые его реакции. В частности, было установлено, что при взаимодействии соединения **1** с анилинами и триэтилортоформиатом в условиях сплавления образуются ранее не описанные соединения **2**, представляющиеся перспективными полидентатными лигандами. Строение соединений **2** подтверждено комплексом спектральных методов.



1. Ziegler E., Junek H. und Herzog U. Zur Chemie der Meldrumsaure. Synthesen von Heterocyclen, 157. Mitt. // Monatshefte für Chemie. 1971., Bd. 102., S. 1626–1630.

КРУГОВЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ 5-АРИЛХАЛЬКОГЕНО- 1,2,3,4,5-ПЕНТАМЕТИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНОВ

*О.И. Михайлова^{1,2}, Г.А. Душенко^{1,2}, И.Е. Михайлов^{1,2},
Ю.М. Артюшкина^{1,2}, В.И. Минкин²*

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

²*НИИ физической и органической химии ЮФУ,*

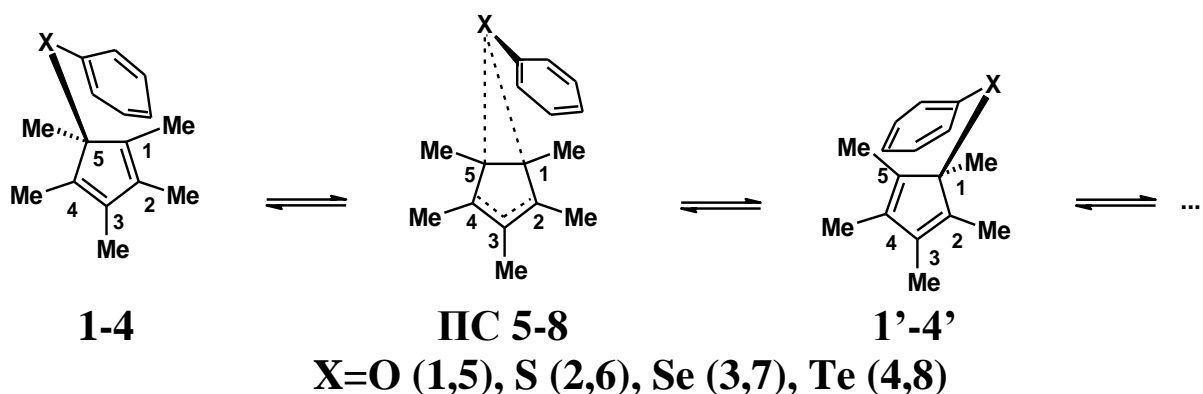
г. Ростов-на-Дону, Россия

mikhail@ipoc.sfedu.ru

Тио- и селен-центрированные производные циклополиенов являются лигандными системами для получения металлокомплексов с координацией по атому халькогена [1,2].

С помощью метода динамического ЯМР нами было показано, что круговые миграции групп ArS- и ArSe- по периметру пятичленного кольца в 5-арилтио(селено)-1,2,3,4,5-пентаметилциклопентадиенах (Ar=4-MeOC₆H₄, Ph, 4-CF₃C₆H₄, C₆F₅) протекают с энергетическими барьерами 21,7–24,5 (ArS) и 18,5–20,1 (ArSe) ккал/моль соответственно.

Точный механизм структурной нежесткости данных соединений на примерах производных Me₅C₅XPh (X=O (**1**), S (**2**), Se (**3**), Te (**4**)), включающих и родственные оксиды и теллуриды, который может быть связан с 1,5- или 1,3-сигматропными сдвигами групп -XPh или с промежуточным образованием тесной ионной пары, был установлен при помощи расчетов методом теории функционала плотности B3LYP/6-311++G(d,p) (для селено и теллуридо производных – B3LYP/Gen, 6-311++G(d,p)/SDD). Согласно расчетам в газовой фазе структуры **1–4**, в которых заместитель -XPh располагается в *эндо* конформации по отношению к пятичленному кольцу, отвечают глобальным минимумам на поверхностях потенциальной энергии (ППЭ) и устойчивей соответствующих *экзо* конформаций молекул на ΔE_{ZPE} 5,1 (X=O), 2,2 (X=S), 1,9 (X=Se), 0,9 (X=Te) ккал/моль. На ППЭ обнаружены структуры переходных состояний (ПС) **5–8** с *эндо* конформацией заместителя -XPh по отношению к пятичленному кольцу, соответствующие 1,5-сигматропным сдвигам групп -XPh по периметру пятичленного кольца.



Рассчитанные энергетические барьеры 1,5-сигматропных сдвигов групп PhX- в **1-4** через ПС **5-8**, составляют $\Delta E^{\ddagger}_{ZPE}$ 29,6 (X=O), 21,6 (X=S), 17,1 (X=Se), 14,8 (X=Te) ккал/моль соответственно. Структур, отвечающих 1,3-сигматропным сдвигам и диссоциативному механизму для миграций групп -XPh, не было найдено на соответствующих ППЭ. Рассчитанные величины барьеров находятся в хорошем соответствии с данными ДЯМР и указывают на то, что миграции арилхалькогено групп в системе пентаметилциклопентадиена происходят по механизму 1,5-сигматропного сдвига, разрешенного правилами сохранения орбитальной симметрии. Миграционная способность групп -XPh возрастает с ростом атомного радиуса центрального атома мигранта $O < S < Se < Te$, что обусловлено уменьшением прочности связи между Csp^3 -атомом циклопентадиенового кольца и гетероатомом в ряду кислород-сера-селен-теллур.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы ОХ-1 Отделения химии и наук о материалах РАН (госзадание № 007-01114-16 ПР 0256-2015-0094) и гранта Президента РФ (НШ-8201.2016.3).

1. Herberhold M., Liu J., Milius W., Tok O., Wrackmeyer B.Z. Reactions of Di(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)sulfane, $S(C_7H_7)_2$, with Derivatives of the Hexacarbonyls, $M(CO)_6$ (M = Cr, Mo, W) // *Anorg. Allg. Chem.* 2004., V. 630., P. 2438–2449.

2. Bates C.M., Morley C.P. (Pentamethylcyclopentadienyl)-selenium derivatives. 5. Bis(pentamethylcyclopentadienyl)selenium and its reactions with transition-metal carbonyls // *Organometallics.* 1997., V. 16., № 9., P. 1906–1911.

СТРОЕНИЕ И ДИНАМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПЕНТАМЕТОКСИКАРБОНИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

*Г.А. Душенко^{1,2}, И.Е. Михайлов^{1,2}, О.И. Михайлова¹,
Ф.А. Колоколов³, В.И. Минкин¹*

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

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

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

Пентаметоксикарбонилциклопентадиен представляет значительный интерес благодаря повышенной растворимости его металлокомплексов, а также возможности применения в синтезе стереоселективных катализаторов, комплексов с переносом заряда и допантов в молекулярной электронике. В кристаллическом состоянии пентаметоксикарбонилциклопентадиен существует в фульвеновой форме **1** по данным РСА. В растворе $\text{Cl}_2\text{CDCDCl}_2$ при комнатной температуре в спектрах ЯМР ^1H регистрируется форма **1** с соотношением сигналов 1(OH):6(2MeO):6(2MeO):3(MeO). При повышении температуры раствора до 330 К наблюдается уширение сигналов протонов метоксикарбонильных групп и при 360 К – их коалесценция [1], что связано с внутримолекулярной прототропной таутомерией в форме **1**. Внутримолекулярные круговые миграции водорода в форме **1** могут быть связаны как с последовательными 1,9-О,О'-сдвигами водорода и вращением вокруг связи C=C (схема 1), так и с переходом молекулы в циклопентадиеновую форму **2** и 1,5-сигматропными сдвигами водорода в пятичленном кольце (схема 2). Механизм динамического поведения структуры **1** был нами установлен методом теории функционала плотности B3LYP/6-311++G(d,p). Согласно расчетам в газовой фазе фульвеновая форма **1** устойчивей циклопентадиеновой формы **2** на ΔE_{ZPE} 7,8 ккал/моль. При этом барьер перехода формы **1** в **2** через переходное состояние ПСЗ (1,7-сдвиг) очень высок и составляет $\Delta E^{\ddagger}_{\text{ZPE}}$ 42,1 ккал/моль. 1,5-Сдвиги водорода в форме **2** должны происходить через ПС4 с барьером $\Delta E^{\ddagger}_{\text{ZPE}}$ 26,3 ккал/моль (схема 1).

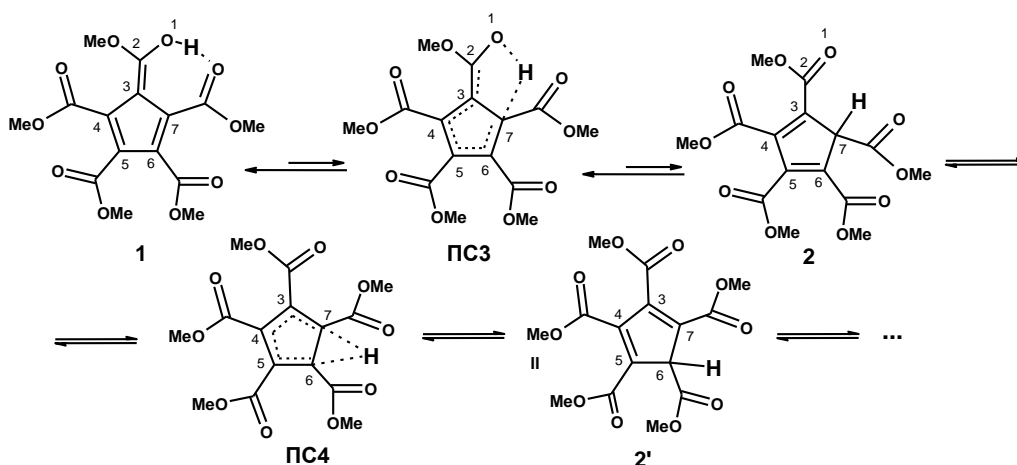


Схема 1

Расчеты показали, что 1,9-О,О'-переносы водорода в фульвене **1** происходят крайне быстро через **ПС5** (ΔE 0,17 ккал/моль), а вращение вокруг связи $C7=C8$ через **ПС6** должно осуществляться с барьером ΔE_{ZPE}^{\neq} 23,5 ккал/моль (схема 2).

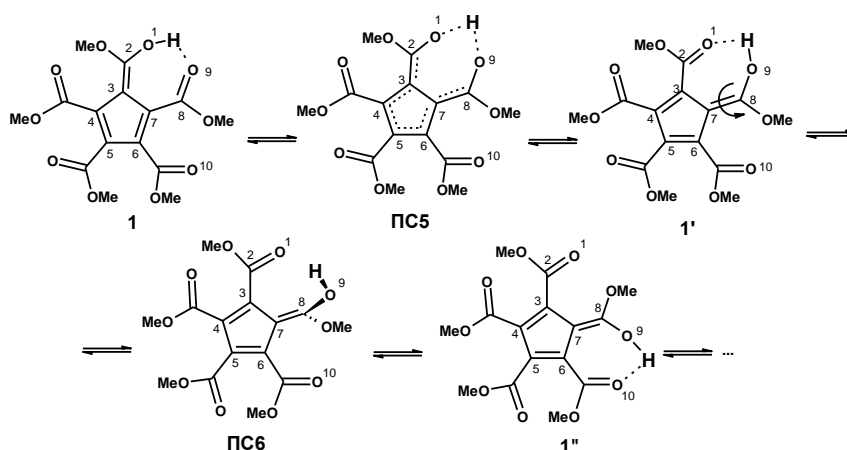


Схема 2

Таким образом, путь 2 для миграций водорода **1** является энергетически выгодным и соответствует данным эксперимента.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы ОХ-1 Отделения химии и наук о материалах РАН (госзадание № 007-01114-16 ПР 0256-2015-0094) и гранта Президента РФ (НШ-8201.2016.3).

1. Lei Y.X., Cerioni G., Rappoport Z. Stable Enols of Carboxylic Esters. The Poly(methoxycarbonyl)cyclopentadiene Systems // J. Org. Chem. 2000., V. 65., P. 4028–4038.

ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ В ВЫСОКОСПИНОВОМ СОСТОЯНИИ

В.В. Минин, Е.А. Уголкина

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

Металлами, имеющими в основной степени окисления высокоспиновое состояние ($S \geq \frac{1}{2}$) являются Fe(III), Mn(II), Gd(III). Ионы этих металлов имеют полузаполненную оболочку d^5 , f^7 и находятся в S -состоянии, в этих случаях g -тензор изотропен и мало отличается от чисто спинового значения, поэтому $g_z = g_x = g_y = g$. Спектры ЭПР координационных соединений перечисленных металлов представляют собой синглетную линию с $g=2,000$.

Но, если полный спин $S \geq 1$ находится в анизотропном окружении, например имеется выделенное направление, нельзя ожидать, что все электронные состояния с различными проекциями M_S на это направление имеют одинаковую энергию. Подобное расщепление называется расщеплением в нулевом поле. Именно оно вызывает характерные изменения в спектре, никогда не наблюдающиеся в спектрах ЭПР комплексов со спином $\frac{1}{2}$. В полядерных комплексах переходных металлов со спином $\frac{1}{2}$ причиной появления начального расщепления является диполь-дипольное взаимодействие неспаренных электронов на различных центрах. Спектры ЭПР существенно усложняются и могут быть интерпретированы только применением методики компьютерного моделирования. Полученные экспериментальные спектры описываются аксиальным или ромбическим спиновым гамильтонианом (СГ) с тонкой структурой, имеющим вид:

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

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

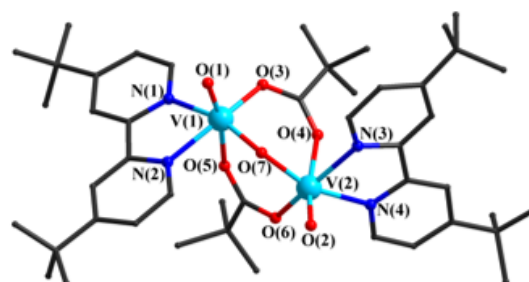
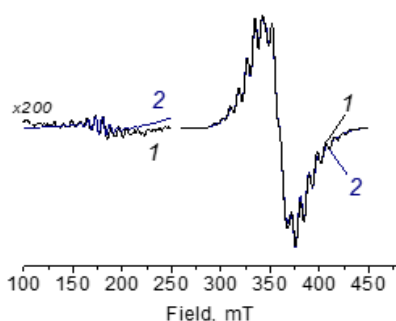
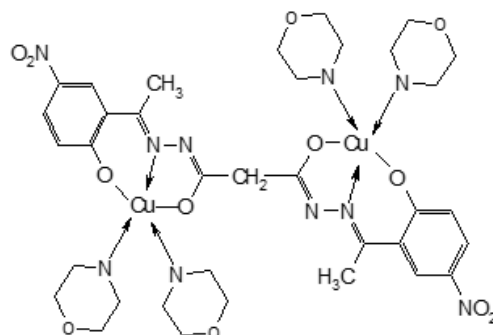
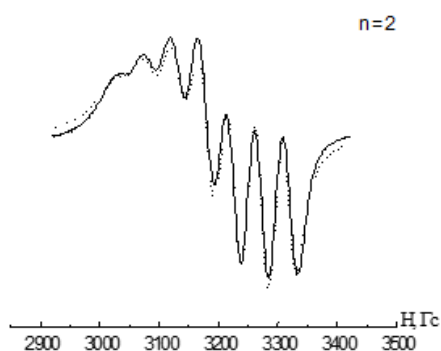
Вид полученных спектров ЭПР существенно зависит от соотношения между параметром начального расщепления D и квантом СВЧ $h\nu$.

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

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

здесь Y_i^E – массив экспериментальных значений интенсивности сигнала ЭПР с постоянным шагом по магнитному полю H , Y_i^T – теоретические значения при тех же значениях поля H , N – число точек.

К высокоспиновым системам можно также отнести би- или поли-ядерные обменно-связанные комплексы на основе Cu(II) и VO(IV) . В зависимости от величины обменных взаимодействий и природы «мостиков» спектры ЭПР этих систем чрезвычайно разнообразны и специфичны.



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

ДИЗАЙН, МЕХАНОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ХЕМОСЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНИДОВ И Р-ЭЛЕМЕНТОВ

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

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

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

Высококочувствительные сенсоры на основе лантанидных триболоминофоров перспективны для регистрации *in situ* величины и расположения микротрещин в критических объектах (самолеты, автомобили, мосты и т.д.) [1]. Оптические хемосенсорные композиции на основе комплексов лантанидов и бора перспективны для мониторинга окружающей среды и медицины [2]. Комплексные соединения Sb(III) и Te(IV), обладающие эффективными люминесцентными и термохромными свойствами, перспективны в качестве температурных датчиков [3].

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

Полученные данные могут быть использованы при разработке оптических хемосенсорных материалов для детектирования паров вредных химических соединений, в частности, моноциклических ароматических углеводов, аммиака, аминов, ацетона. Показаны примеры оптических материалов, перспективных для разработки устройств преобразования и обработки оптических сигналов. Приведены примеры нано- и микроструктурированных функциональных оптических материалов на основе координационных соединений РЗЭ и бора. Определена перспектива поиска новых функциональных полимерных систем для нужд оптической сенсорики, мониторинга окружающей среды, оптоэлектроники.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта “Дальний Восток” 15-И-3-027 (№ 0065-2015-0017).

1. Bukvetskii B.V., Shishov A.S., Mirochnik A.G. Triboluminescence and crystal structure of the centrosymmetric complex $[Tb(NO_3)_2Acac(Phen)_2]H_2O$ // *Luminescence*. 2016., V. 31., № 7., P. 1329–1334.

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

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

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА 2-(2-ГИДРОКСИФЕНИЛ)-5-МЕТИЛ-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛА И ЕГО АЦЕТИЛ(БЕНЗОИЛ)ОКСИ ПРОИЗВОДНЫХ

И.Е. Михайлов^{1,2}, Ю.М. Артюшкина^{1,2}, Г.А. Душенко^{1,2},
О.И. Михайлова¹, Ю.В. Ревинский², О.Н. Буров³, В.И. Минкин¹

¹ НИИ физической и органической химии ЮФУ,

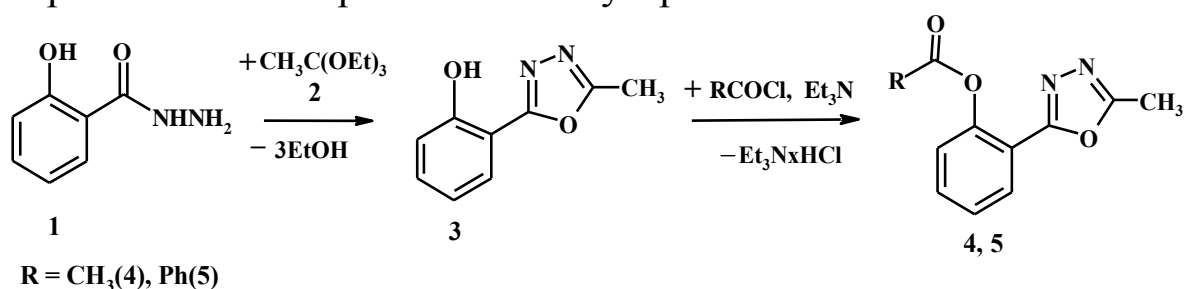
г. Ростов-на-Дону, Россия,

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

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

mikhail@ipoc.sfedu.ru

1,3,4-Оксадiazолы интенсивно люминесцируют в коротковолновой области видимого спектра и обладают хорошими электронно-проводящими свойствами, что широко используется при получении высокоэффективных органических и металлокомплексных люминофоров, а также при производстве современных электрооптических устройств.



В спектрах поглощения оксадiazолов **3–5** максимум длинноволновой полосы, обусловленный электронными $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами лежит в районе 273–318 нм, что указывает на существование в растворах бензoidных структур типа **3–5** [1]. ИК- и ЯМР ¹H спектры оксадiazолов **3–5** согласуются с их бензoidными структурами, а в случае соединения **3** свидетельствуют и о наличии прочной внутримолекулярной водородной связи (ВВС) между *орто*-фенольным гидроксильным и ближайшим к нему атомом азота азольного цикла (O–H···N). Такая прочная ВВС в оксадiazоле **3** способствует фотоинициированному внутримолекулярному переносу протона в возбужденном состоянии по ESIPT (excited-state intramolecularly proton transfer)-механизму с атома кислорода фенольной группы на ближайший к нему атом азота оксадiazола с образованием короткоживущего

фототаутомера хиноидной структуры, образование которого было зафиксировано в спектрах люминесценции оксадиазола **3**. В спектрах испускания оксадиазола **3** присутствуют две полосы: коротковолновая (изооктан (CH₃CN), $\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}}$ 339 (332) нм) с нормальным сдвигом Стокса (2147–2242 см⁻¹), отнесенная по спектрам возбуждения флуоресценции к бензоидной структуре типа **3** и длинноволновая (изооктан (CH₃CN), $\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}}$ 490 (475) нм) с аномально большим сдвигом Стокса (9091–11309 см⁻¹) – к хиноидному фототаутомеру. Низкий квантовый выход люминесценции соединения **3** в данных растворителях (ϕ 0,001–0,007) обусловлен, безизлучательной дезактивацией его возбужденного состояния по ESIPТ-механизму. В ацетилокси- **4** и бензоилокси- **5** оксадиазолах ESIPТ-процесс невозможен из-за замены в них подвижного протона фенольной группы на соответствующий заместитель, в результате чего в их спектрах излучения присутствует только одна коротковолновая полоса люминесценции ($\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}}$ 296–349 нм). При этом, квантовый выход люминесценции ацетилоксиоксадиазола **4** (ϕ 0,06–0,15) существенно выше, чем у бензоилоксиоксадиазола **5** (ϕ 0,001–0,003) из-за более низкого положения синглетных и триплетных $n\text{-}\pi^*$ -уровней бензоильного заместителя, по сравнению с $\pi\text{-}\pi^*$ -состояниями оксадиазольного фрагмента, в результате чего вероятность интеркомбинационных синглет-триплетных переходов между $\pi\text{-}\pi^*$ - и $n\text{-}\pi^*$ -уровнями несопряженных между собой оксадиазольного и бензоильного фрагментов возрастает, что и понижает квантовый выход люминесценции соединения **5** по сравнению с оксадиазолом **4**, у которого $n\text{-}\pi^*$ -уровни ацетильной группы лежат выше.

Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания Министерства образования и науки РФ (№ 4.979.2017/ПЧ).

1. Михайлов И.Е., Артюшкина Ю.М., Душенко Г.А., Михайлова О.И., Ревинский Ю.В., Буров О.Н., Минкин В.И. Спектрально-люминесцентные свойства 2-(2-гидроксифенил)-5-метил-1,3,4-оксадиазола и его ацетил(бензоил)окси производных. // ЖОрХ. 2016., Т. 52., В. 11., С. 1705–1708.

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА 2-АРИЛ-5-(2,4,6-ТРИМЕТИЛФЕНИЛ)-1Н-1,3,4- ОКСАДИАЗОЛОВ

*И.Е. Михайлов^{1,2}, Ю.М. Артюшкина^{2,3}, Г.А. Душенко^{1,2},
О.И. Михайлова¹, Ю.В. Ревинский², О.Н. Буров³,
Ф.А. Колоколов⁴*

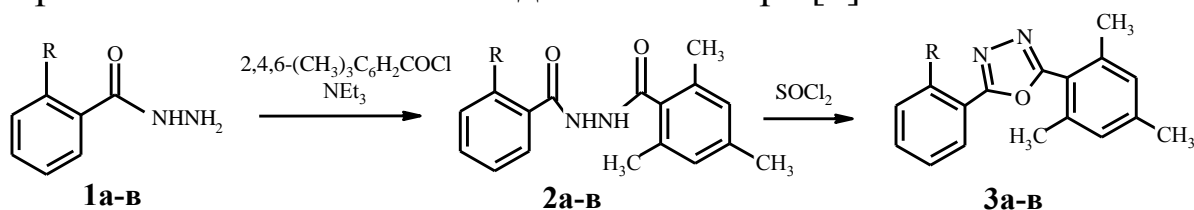
¹ НИИ физической и органической химии ЮФУ,
г. Ростов-на-Дону, Россия

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

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

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

2,5-Диарил-1,3,4-оксадиазолы обладают интересными фотофизическими свойствами, что позволяет создавать на их основе органические и металлокомплексные люминофоры, способные эффективно генерировать излучение в коротковолновой области видимого спектра [1].



R = H(a), OH(б), OCH₃(в)

В спектрах поглощения оксадиазолов **3a-в** максимум длинноволновой полосы, обусловленный электронными $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами лежит в районе 261–308 нм, что указывает на их существование в растворах в виде бензоидных структур типа **3**. ИК- и ЯМР ¹H спектры оксадиазолов **3a-в** согласуются с их бензоидными структурами, а в случае соединения **3б** свидетельствуют и о наличии прочной внутримолекулярной водородной связи (ВВС) между *орто*-фенольным гидроксилем и ближайшим к нему атомом азота азольного цикла (O–H ... N). В спектрах люминесценции оксадиазола **3б** присутствуют две полосы: коротковолновая ($\lambda_{\text{фл}}^{\text{max}}$ 354–397 нм, ϕ 0,002–0,035) с нормальным сдвигом Стокса (4219–6965 см⁻¹) и длинноволновая ($\lambda_{\text{фл}}^{\text{max}}$ 476–491 нм, ϕ 0,001–0,004) с аномально высоким

(11460–12081 cm^{-1}) сдвигом Стокса. По спектрам возбуждения флуоресценции коротковолновая люминесценция была отнесена к исходной бензоидной структуре **3б**, а длинноволновая – к испусканию короткоживущего фототаутомера, образовавшегося в результате переноса протона в возбужденном состоянии от фенольного гидроксила на связанный с ним прочной ВВС атом азота оксадиазола по ESIPT-механизму. Низкий суммарный квантовый выход люминесценции оксадиазола **3б** (ϕ 0,006–0,038) обусловлен безизлучательной дезактивацией его возбужденного состояния по ESIPT-механизму [2]. В 2-фенил- и 2-(2-метоксифенил)-5-(2,4,6-триметилфенил)-1*H*-1,3,4-оксадиазолах **3а** и **3в**, соответственно, ESIPT-процесс невозможен из-за отсутствия в них подвижного протона *орто*-фенольного гидроксила, в результате чего в их спектрах излучения присутствует только одна высокоинтенсивная коротковолновая полоса люминесценции ($\lambda^{\text{фл}}_{\text{макс}}$ 349–360 нм, ϕ 0,30–0,98), которая претерпевает небольшой сдвиг в красную область с увеличением полярности растворителя (на 5–6 нм), а также электронодонорного характера арильного заместителя во втором положении оксадиазольного кольца (на 2–4 нм). Наибольший квантовый выход люминесценции для соединений **3а**, **3в** наблюдался в ацетонитриле (ϕ 0,86, 0,98), а наименьший в ДМСО (ϕ 0,30, 0,68).

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

1. Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Стариков Д.А., Михайлова О.И., Минкин В.И. Молекулярный дизайн электролюминесцентных материалов для органических светоизлучающих диодов (OLEDs) // Вестник ЮНЦ. 2010., Т. 6., № 4., С. 32–45.

2. Сердюк О.В., Евсеенко И.В., Душенко Г.А., Ревинский Ю.В., Михайлов И.Е. Синтез, строение и люминесцентные свойства 2-(2-(антрил-9)винил)хинолинов // ЖОрХ. 2012., Т. 48., В. 1., С. 83–87.

3-(2-ГИДРОКСИФЕНИЛ)-1,5-ДИАЛКИЛ-1Н-1,2,4-ТРИАЗОЛЫ И ИХ Zn(II) КОМПЛЕКСЫ

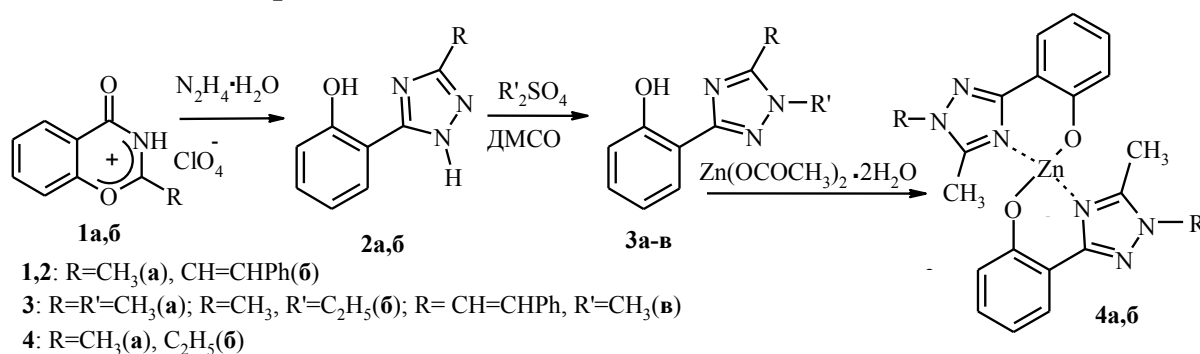
*И.Е. Михайлов^{1,2}, Н.И. Викришук³, Л.Д. Попов³,
А.Д. Белдовская², Г.А. Душенко^{1,2}, Ю.В. Ревинский²,
В.И. Минкин¹*

¹НИИ физической и органической химии ЮФУ,
г. Ростов-на-Дону, Россия

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

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

Производные 1,2,4-триазола характеризуются высокой биологической активностью, широкой структурной вариабельностью, а также высокой комплексообразующей способностью [1–3].



В спектрах поглощения триазолов **3а-в** максимум длинноволновой полосы, обусловленный электронными $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами лежит в районе 296–310 нм, что указывает на их существование в растворах в виде бензоидных структур типа **3**. В спектрах испускания присутствуют две полосы: коротковолновая ($\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}}$ 317–346 нм) и длинноволновая ($\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}}$ 430–447 нм), первая из которых с нормальным сдвигом Стокса (2018–4158 см⁻¹) была отнесена к люминесценции исходной бензоидной формы типа **3**, а длинноволновая с аномально большим сдвигом Стокса (9786–10795 см⁻¹) – к испусканию короткоживущего фототаутомера, образованного в результате переноса протона в возбужденном состоянии (ESIPT-процесса) от фенольного гидроксила на ближайший к нему атом азота триазольного цикла. Низкий суммарный квантовый выход люминесценции триазолов **3а-в** (ϕ 0,002–0,007) обусловлен

безизлучательной дезактивацией их возбужденного состояния по ESIPТ-механизму [2]. Хотя металлокомплексы **4а,б** поглощают в более длинноволновой области, чем оксадиазолы **3а-в**, из-за наличия в них при 326–333 нм полосы переноса заряда между лигандом и металлом, максимум их единственной полосы люминесценции ($\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}}$ 373–377 нм) занимает промежуточное положение между испусканием бензоидных структур и фототаутомерами триазолов **3а-в**. При этом цинковые комплексы **4а,б** состава L_2Zn с жесткой тетраэдрической конфигурацией, препятствующей безизлучательной дезактивации их возбужденных состояний, интенсивно люминесцирует (ϕ 0,20–0,25) в фиолетовой области видимого спектра, что позволяет отнести эти соединения к эффективным металлокомплексным люминофорам.

Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания Министерства образования и науки РФ (№ 4.979.2017/ПЧ).

1. Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Стариков Д.А., Михайлова О.И., Минкин В.И. Молекулярный дизайн электролюминесцентных материалов для органических светоизлучающих диодов (OLEDs) // Вестник ЮНЦ. 2010., Т. 6., № 4., С. 32–45.

2. Белдовская А.Д., Душенко Г.А., Викрищук Н.И., Попов Л.Д., Ревинский Ю.В., Михайлов И.Е. Синтез, строение и спектрально-люминесцентные свойства новых производных 1,2,4-триазола с бензтиазольным фрагментом // ЖОХ. 2013., Т. 83., В. 11., С. 2075–2083.

3. Шашева Е.Ю., Викрищук Н.И., Попов Л.Д., Минкин В.И., Клецкий М.Е., Антипин М.Ю., Викрищук А.Д., Михайлов И.Е. Синтез и свойства замещенных 3-(2-гидроксифенил)-N-цианометил-1,2,4-триазолов // ЖОрХ. 2010., Т. 46., В. 7., С. 1080–1085.

4. Сердюк О.В., Евсеенко И.В., Душенко Г.А., Ревинский Ю.В., Михайлов И.Е. Синтез, строение и люминесцентные свойства 2-(2-(антрил-9)винил)хинолинов // ЖОрХ. 2012., Т. 48., В. 1., С. 83–87.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ *ОРТО*-ГИДРОКСИФЕНИЛБЕНЗТИАЗОЛИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА

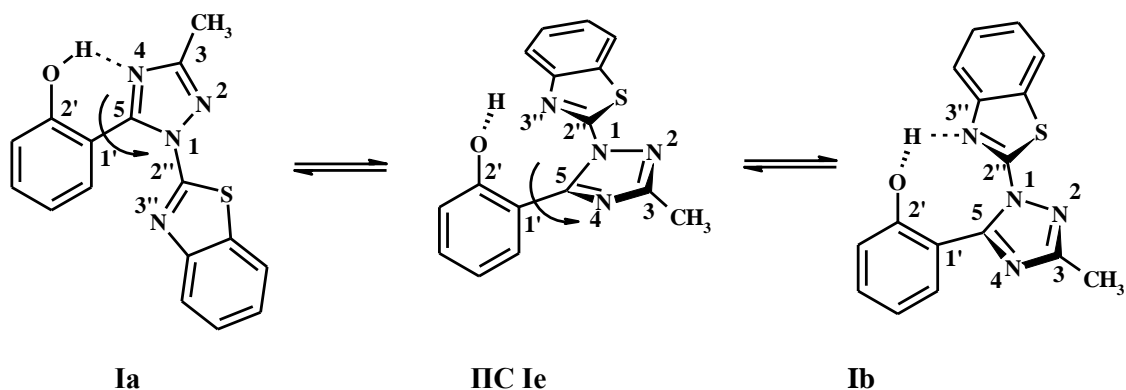
И.Е. Михайлов^{1,2}, *Г.А. Душенко*^{1,2}, *Н.И. Викришук*³,
*Л.Д. Попов*³, *А.Д. Белдовская*²

¹НИИ физической и органической химии ЮФУ,
г. Ростов-на-Дону, Россия

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

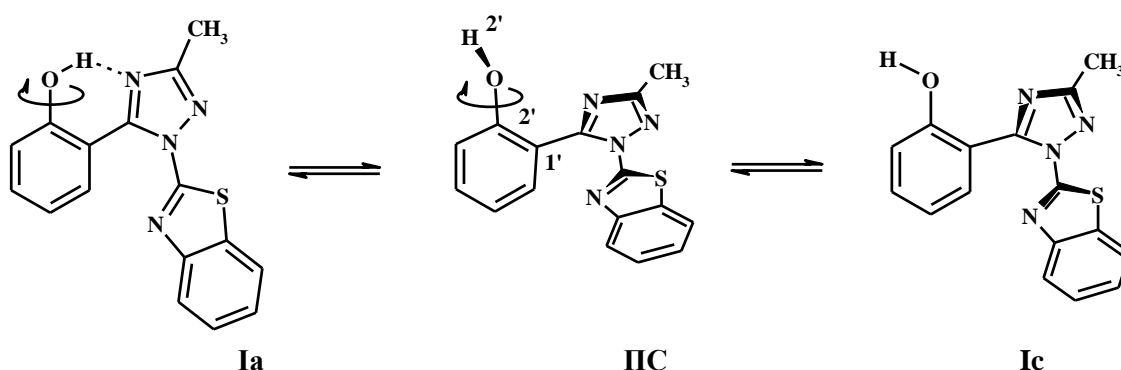
³Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
mikhail@ipoc.sfedu.ru

Повышенный интерес к 1,2,4-триазолам и их производным обусловлен их разнообразной биологической активностью, а также высокой комплексообразующей способностью *орто*-гидроксифенилтриазолов, являющихся конформационно нежесткими соединениями из-за свободного вращения фенольного и бензтиазольного фрагментов относительно триазольного цикла. Нами на примере 5-(2'-гидроксифенил)-3-метил-1-бензтиазолил-1,2,4-триазола (**I**) методом теории функционала плотности (DFT) B3LYP/6-31G(d,p) была проведена оценка относительной устойчивости изомерных и конформерных форм с различным строением координационных узлов, энергетических барьеров их взаимопереходов при вращении относительно одинарной связи между гидроксифенильным и триазольным кольцами, а также ОН группы вокруг связи С-О.



Согласно расчетам, образующиеся при вращении фенольного и триазольного колец вокруг связи С^{1'}-С⁵ ротамеры **Ia** и **Ib** близки по устойчивости ($\Delta E_{ZPE} = 3,0$ ккал/моль), при этом форма **Ia** соответствует глобальному минимуму на ППЭ. Энергетический

барьер (ΔE_{ZPE}^\ddagger) перехода **Ia**→**Ib** через переходное состояние **Ie**, в котором эти кольца практически ортогональны, составляет 8,0 ккал/моль, что согласуется с присутствием обоих ротамеров, имеющих шести- (**Ia**) и восьмичленный (**Ib**) координационные узлы и быстро взаимопревращающихся при вращении относительно связи C^{1'}-C⁵. Согласно расчетам низкая вероятность существования ротамера **Ic** с OH группой в экзо-положении, образующегося при ее свободном вращении по связи C-O, обусловлена его меньшей устойчивостью по сравнению с ротамером **Ia** на ΔE_{ZPE} 8,9 ккал/моль. Энергетический барьер перехода **Ia**→**Ic** через ПС **If** составляет 10,6 ккал/моль.



Значительные отличия термодинамической устойчивости между структурами **Ia,b** и **Ic** связаны с наличием в **Ia,b** стабилизирующих внутримолекулярных водородных связей. Кето-форма молекулы менее устойчива, чем бензоидная типа **Ia** на ΔE_{ZPE} 29,5 ккал/моль.

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

1. Белдовская А.Д., Душенко Г.А., Викрищук Н.И., Попов Л.Д., Ревинский Ю.В., Михайлов И.Е. Синтез, строение и спектрально-люминесцентные свойства новых производных 1,2,4-триазола с бензтиазольным фрагментом // ЖОХ. 2013., Т. 83., В. 11., С. 2075–2083.

2. Викрищук А.Д., Попов Л.Д., Викрищук Н.И., Морозов П.Г., Михайлов И.Е. Синтез 5-орто-гидроксифенил-1-бензтиазолил-1,2,4-триазолов // ЖОХ. 2011., Т. 81., В. 1., С. 135–137.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НОВЫХ БЕЗВОДНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ С 3,4-ДИЭТОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ

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

На данный момент электрохимический синтез является прямым и эффективным методом получения координационных соединений, в частности, комплексов лантаноидов с алкилоксибензойными кислотами, обладающих эффективной люминесценцией.

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

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

Комплекс тербия(III) интенсивно люминесцирует при комнатной температуре, при этом отсутствует фосфоресценция органического лиганда, что может говорить о хорошем перераспределении энергии на ион Tb^{3+} . Для данного вещества был определен квантовый выход с областью интегрирования в видимом диапазоне относительно бензоата тербия(III), который равен 1,65.

Также было установлено, что синтезированный комплекс тербия(III) хорошо растворим в хлороформе, что дает возможность его использовать с целью нанесения на подложки для электролюминесцентных устройств с помощью метода центрифугирования из растворов в хлороформе.

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

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ Tb³⁺ С 2-(4-ХЛОРОБЕНЗОИЛ)БЕНЗОЙНОЙ И 2-(4-ХЛОРО-3-НИТРОБЕНЗОИЛ)БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТАМИ

А.И. Офлиди, М.А. Назаренко

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

В настоящее время электрохимический синтез является перспективным и доступным методом получения координационных соединений, в частности, комплексов лантаноидов с ароматическими карбоновыми кислотами, обладающих люминесцентными свойствами. Эффективными люминофорами являются координационные соединения тербия(III) с бензоилбензойными кислотами.

Целью данной работы был синтез координационных соединений Tb³⁺ с 2-(4-хлоробензоил)бензойной и 2-(4-Хлоро-3-нитробензоил)бензойной кислотами методом растворимого анода и изучение их свойств. Для увеличения квантового выхода люминесценции целесообразно получать безводные комплексные соединения, так как вода может являться тушителем люминесценции.

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

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

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

АНОДНЫЙ СИНТЕЗ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЕРБИЯ(III) И ГАДОЛИНИЯ(III) С 2,5-ДИМЕТОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ

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

Применение электрохимического синтеза позволяет при анодном окислении лантаноида в неводном растворе лиганда в инертной атмосфере получать безводные координационные соединения лантаноидов с ароматическими карбоновыми кислотами, которые являются более эффективными и устойчивыми люминофорами по сравнению с аналогичными гидратированными комплексами.

Синтез координационных соединений тербия(III) и гадолия(III) с 2,5-диметоксибензойной кислотой осуществляли в ацетонитрильном растворе лиганда по методике растворяемого анода в двухэлектродной ячейке. Синтезы осуществляли при температуре 25 °С, начальная концентрация лиганда 0,02 моль/л, катодом служил платиновый электрод. Во избежание попадания примеси кусочков анода в реакционную смесь его помещали в чехол из хлопчатобумажной ткани.

Образовавшиеся в процессе синтеза растворимые комплексные соединения выделили при помощи выпаривания и высушили.

По данным ИК-спектров полученные вещества не содержат свободного лиганда, так как отсутствуют полосы поглощения неионизированной карбоксильной группы.

Для синтезированного комплексного соединения тербия(III), являющегося люминофором зеленого свечения, был определен квантовый выход с областью интегрирования в видимом диапазоне относительно бензоата тербия(III), который равен 1,56.

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

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АЦЕТИЛСАЛИЦИЛАТА ТЕРБИЯ(III)

А.И. Офлиди, М.А. Назаренко, А.А. Шевченко, В.О. Артеменко
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
oflidi@mail.ru

Ацетилсалицилат тербия(III) является бесцветным фосфоресцирующим люминофором зеленого свечения и находит применение в качестве излучающего вещества в электролюминесцентных устройствах.

Недостатком классического способа получения данного люминофора является длительное время синтеза, а также трудности, заключающиеся в использовании безводного этанола, получение которого является сложной задачей, в проведении синтеза при нагревании, в необходимости доведения рН до оптимального значения, при котором ацетилсалициловая кислота переходит в депротонированную форму, необходимую для образования ацетилсалицилата тербия(III).

Для устранения указанных проблем был впервые проведен электрохимический синтез ацетилсалицилата тербия(III) в безводном ацетонитрильном растворе ацетилсалициловой кислоты с анодом из металлического тербия и инертным катодом при анодной плотности тока 8 мА/см^2 и силе тока 32 мА в течение 2,5 часов.

В результате удалось в 2 раза сократить длительность получения ацетилсалицилата тербия(III), а также обойтись без нагревания и использования безводного этанола, что позволяет снизить энергозатраты и упростить способ получения конечного продукта. Доведения рН до оптимального значения при электросинтезе также не требуется, так как при катодном восстановлении ионов водорода ацетилсалициловой кислоты последняя переходит в депротонированную форму. Полученный комплекс является безводным и имеет состав LnL_3 .

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

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НОВЫХ БЕЗВОДНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГАДОЛИНИЯ(III) С БЕНЗОИЛБЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ

А.И. Офлиди, М.А. Назаренко, Ф.А. Колоколов, А.П. Ерохин
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
oflidi@mail.ru

Методами электрохимического анодного синтеза были впервые получены безводные координационные соединения Gd^{3+} с 2-бензоилбензойной, 2-(4-хлорбензоил)бензойной и 2-(4-фторбензоил)бензойной кислотами.

По данным спектров люминесценции синтезированных комплексных соединений Gd^{3+} рассчитаны энергии триплетных уровней 2-бензоилбензойной, 2-(4-хлорбензоил)бензойной и 2-(4-фторбензоил)бензойной кислот, которые составляют 20618 см^{-1} , 21930 см^{-1} и 22321 см^{-1} соответственно.

Триплетные уровни используемых лигандов лежат выше резонансного уровня иона тербия(III), поэтому можно прогнозировать проявление люминесцентных свойств у комплексов тербия(III) с используемыми в работе лигандами, что в итоге было подтверждено экспериментальными данными.

Для галогензамещенных анионов бензоилбензойных кислот энергия возбужденного триплетного состояния обуславливается отрицательным индуктивным эффектом, что не мешает галогенам быть ориентантами первого рода. Увеличение энергии возбужденного триплетного состояния соразмерно электроотрицательности галогена.

Согласно полученным данным по значениям энергий возбужденных триплетных состояний, присутствие в бензольном кольце электронно-акцепторных заместителей (-F, -Cl), понижающих электронную плотность в бензойном кольце, ведет к снижению значения триплетного уровня лиганда (по сравнению с бензоатами лантаноидов).

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

АНОДНЫЙ СИНТЕЗ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЕРБИЯ(III) И ГАДОЛИНИЯ(III) С ТРИМЕТОКСИБЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ

А.И. Офлиди, М.А. Назаренко, Ю.Д. Каракай, А.В. Москвич
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
oflidi@mail.ru

Впервые синтезированы координационные соединения тербия(III) и гадолиния(III) с 2,3,4-, 2,4,5- и 3,4,5-триметоксибензойными кислотами состава LnL_3 . Синтез осуществляли электрохимическим методом в ацетонитрильных растворах лигандов с применением растворяемого анода из соответствующего лантаноида в двухэлектродной ячейке. Концентрация лиганда находилась в пределах 0,01–0,05 М и определялась исходя из его растворимости, рассчитанного времени синтеза и оптимальной силы тока. Во избежание попадания примеси кусочков анода в реакционную смесь его помещали в чехол из хлопчатобумажной ткани.

Оптимальная сила тока в ходе синтезов комплексных соединений с используемыми лигандами составляет 15–25 мА. Для достижения данных значений силы тока на электрохимическую ячейку подавалось напряжение в пределах 5–11 В. Выбор диапазона силы тока обусловлен тем, что при более низких значениях процесс синтеза идет медленно, а при более высоких происходит нагревание раствора, что может приводить к протеканию побочных процессов. По этой причине синтез проводили при температуре, не превышающей 30 °С. Оптимальная анодная плотность тока в ходе процессов находилась в пределах 6–10 мА/см². При более высоких значениях плотности тока начинается интенсивная деструкция анода, что приводит к снижению эффективности синтеза и загрязнению конечного продукта металлсодержащими твердыми частицами. Время синтеза составляло 2–3,5 часа.

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

ЭТИКА ЦИТИРОВАНИЯ И ЭТИКА АВТОРСТВА

Н.М. Сергеев

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет, г. Москва, Россия
sergeyev2010@yandex.ru*

В последние годы все большее внимание приобретают различные методы оценки эффективности труда научных работников. Это понятно – в условиях жесткого экономического давления и санкций со стороны Запада приходится на всем экономить и, в том числе, на науке и образовании.

Одним из методов оценки является изучение цитирования публикаций как метод исследования влияния данной публикации на развитие науки. Этот метод был впервые предложен в 70-х годах прошлого столетия Дерекком Прайсом (США) и развит в России замечательным математиком и наукометристом В.В. Налимовым. В докладе будут рассмотрены вопросы этики цитирования, т.е. корректного использования вклада трудов предшественников (в частности самоцитирования и вообще количества цитирований на одну работу).

Будут также рассмотрены вопросы полного процесса прохождения научной публикации (список авторов и вкладчиков, роль технического персонала, проблема быть или не быть автором, этика соавторства, коллектив и отдельная личность, руководители, выбор места для публикации, рецензирование рукописи, решение редакции, учет критических замечаний и др.).

Проблемы оценки эффективности труда научных работников регулярно обсуждаются на страницах газеты «Троицкий вариант». Но вообще в ближайшие годы российскую науку ожидают большие трудности в условиях снижения финансирования науки в Академии наук и университетах.

ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ С β -ДИКЕТОНАМИ

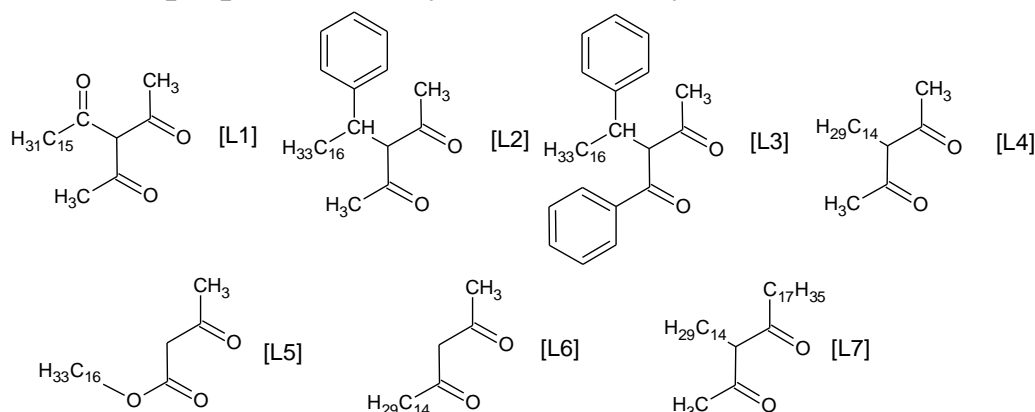
*М.Е. Соколов, И.Н. Репина, Ю.М. Девтерова, К.А. Кириллов,
И.О. Мартыненко, А.И. Федорович*

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

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

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

монослое в зависимости от pH водной субфазы и концентрации ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} в ней. Кроме того, методами ИК-микроскопии, люминесцентной спектроскопии и спектроскопии поверхностного плазмонного резонанса были изучены молекулярная структура, химические и люминесцентные свойства, полученных пленок Ленгмюра-Блоджетт данного соединения при различных условиях получения.



Структурные формулы синтезированных β -дикетонов:

- L1** – 3-пальметоилпентан-2,4-дион,
L2 – 3-(1-фенилгептадецил)пентан-2,4-дион, **L3** – 2-гептадецил-
 1,2-дифенилбутан-1,3-дион, **L4** – 3-тетрадецилпентан-2,4-дион,
L5 – гексадецилацетоацетата, **L6** – октодекан-2,4-дион,
L7 – 3-тетрадецилгенэйкозан-2,4-дион

Работа выполнена в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России 16.5903.2017/8.9

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

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

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

ЯМР-РЕЛАКСАЦИЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ И ИХ РАСТВОРАХ

**В.И. Чижик¹, V. Valevicius², С.С. Быстров¹, Ю.С. Чернышев¹,
Е.С. Швырков¹**

¹Санкт-Петербургский государственный университет,
г. Санкт-Петербург, Россия

²Vilnius University, Vilnius, Lithuania
v.chizhik@spbu.ru

Одним из наиболее эффективных способов при изучении локальной подвижности молекул и/или функциональных групп является метод ЯМР-релаксации, а для характеристики трансляционного движения компонентов в жидких системах в настоящее время обычно используется ЯМР-диффузометрия. В современных ЯМР-спектрометрах указанную информацию получают, исследуя спектры высокого разрешения. Этот подход широко используется при исследовании ионных жидкостей (ИЖ) и их растворов.

В докладе возможности ЯМР проиллюстрированы на примере изучения систем, содержащих ИЖ на основе солей имидазолия и их растворов (преимущественно водных).

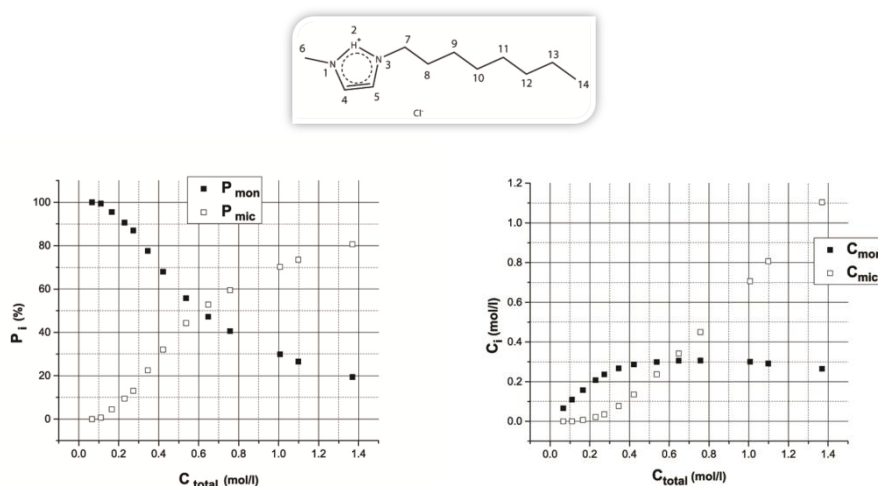


Рис. 1. Зависимость относительной доли и абсолютной концентрации молекул ИЖ C8mim⁺Cl⁻ в различных состояниях от общей концентрации ИЖ в растворе D₂O.

Проведено систематическое исследование ИЖ типа ([bmim][Cl/Br/I/NO₃/BF₄/TfO]) в присутствии различного количества воды, а также исследованы системы типа ИЖ – вода – глицерин. Некоторые результаты представлены на рис. 1, 2.

Установлено, что степень агрегации ИЖ влияет на скорость изотопного обмена $H \leftrightarrow D$ в данной системе.

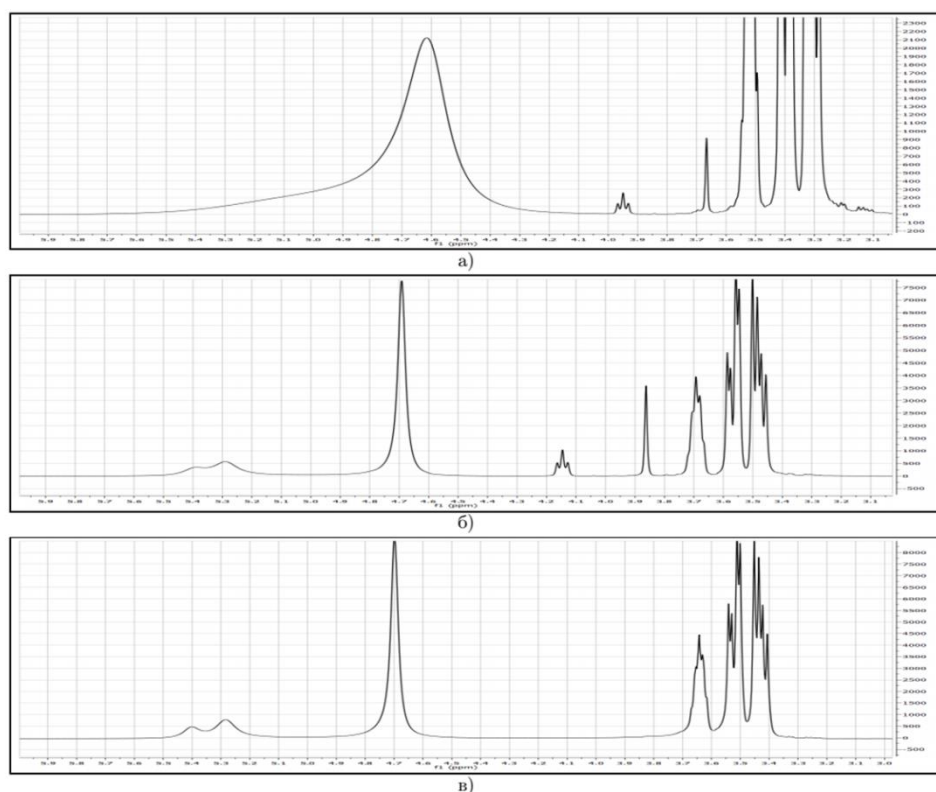


Рис. 2. Спектры ядер ¹H в водно-глицериновых растворах ионной жидкости C8mim⁺Cl⁻ при комнатной температуре.

а) ИЖ – глицерин – вода ниже ККМ, б) ИЖ – глицерин – вода выше ККМ, в) глицерин-вода без ИЖ (везде соотношение глицерин/вода 1:1 по массе)

Измерения проводились на базе ресурсного центра СПбГУ "Магнитно-резонансные методы исследования" на спектрометре Bruker Avance - III 500 МГц методами ЯМР высокого разрешения и ЯМР с биполярным импульсным градиентом магнитного поля (bpSTE) и в Вильнюсском университете.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 17-03-00057.

ОСОБЕННОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

А.А. Аккузина, Н.Н. Козлова, Р.И. Аветисов, И.Х. Аветисов

Российский химико-технологический университет

им. Д.И. Менделеева, г. Москва, Россия

akkuzina@yandex.ru

Эмиссионный слой большинства коммерческих органических светоизлучающих диодных (ОСИД) устройств формируют методом вакуумного термического осаждения металлоорганических координационных соединений (МКС), которые могут кристаллизоваться в нескольких полиморфных модификациях, существенно отличающихся люминесцентными и электрофизическими свойствами. Поэтому достоверная информация об условиях формирования и стабильности полиморфных фаз полупроводниковых МКС имеет практическую ценность.

Выводы о температурных закономерностях полиморфных превращений МКС чаще всего делают на основе данных анализа спектральных и структурных характеристик «закаленных» препаратов [1,2]. Однако кинетика процесса полиморфных превращений МКС мало изучена в связи с методическими трудностями.

Для решения данной проблемы в работе были проведены исследования полиморфных превращений три(8-оксихинолята) алюминия (Alq_3 , чистотой 99,998 мас.%), одного из наиболее изученных и используемых в ОСИД МКС [1], с использованием новой методики. Методика основана на высокотемпературной съемке спектров фотолюминесценции (ФЛ) *in situ* с помощью специально изготовленной ячейки с кварцевым стержнем-волноводом (см. рисунок 1) и люминесцентного спектрометра Ocean Optics QE6500 с волоконно-оптическим трактом для ввода и вывода излучений. Весь процесс исследования проводится в вакуумированных ампулах из кварцевого стекла, без извлечения препарата из ампулы и подвержения его воздействию атмосферы.

Установлена кинетическая закономерность, характерная для

всех температур в интервале 293–615 К, при которых выдерживался препарат (см. рисунок 2): при времени отжига (τ) \approx 3–5 часов происходил резкий провал на кривой $\lambda_{max}^{ФЛ} = f(\tau)$, далее с увеличением τ значения $\lambda_{max}^{ФЛ}$ увеличивались. Спустя $\tau \approx$ 20 часов величина $\lambda_{max}^{ФЛ}$ стабилизировалась и оставалась неизменной при временах выдержки до 72 часов (τ_{max}).

Полученная закономерность полиморфных превращений Alq_3 по характеру поведения совпадает с установленной на закаленных препаратах, но зафиксирован систематический сдвиг по температурам полиморфных переходов.

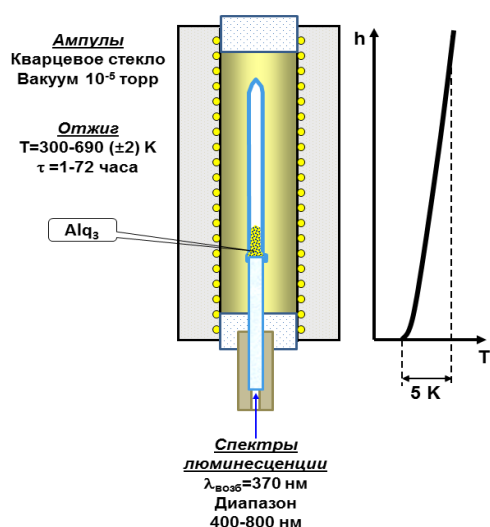


Рис. 1. Схема измерений высокотемпературной люминесценции МКС *in situ*

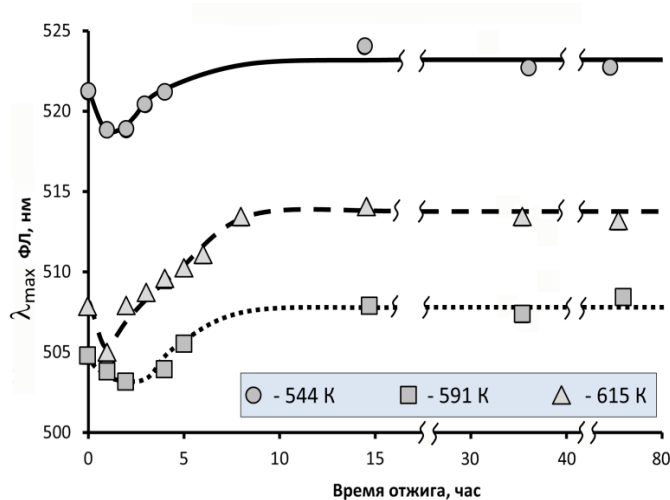


Рис. 2. Зависимость $\lambda_{max}^{ФЛ}$ от времени отжига порошковых препаратов Alq_3 при различных температурах

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований грантов № 16-32-60035 и № 16-32-00763.

1. Rajeswaran M. et al. Structural, thermal, and spectral characterization of the different crystalline forms of Alq_3 , tris (quinolin-8-olato) aluminum (III), an electroluminescent material in OLED technology // Polyhedron. 2009., Т. 28., № 4., С. 835–843.

2. Fukushima T. et al. Green- and blue-emitting tris (8-hydroxyquinoline) aluminum(III) (Alq_3) crystalline polymorphs: preparation and application to organic light-emitting diodes // Organic Electronics. 2012., Т. 13., № 12., С. 2985–2990.

КОМПЛЕКСЫ Zn(II) И Cd(II) С АНИОНАМИ ЦЕФУРОКСИМА

*В.Г. Алексеев, С.С. Рясенский, А.И. Иванова, А.И. Глинкова,
М.Н. Маякова*

*Тверской государственный университет, г. Тверь, Россия
Alekseev.VG@tversu.ru*

Внутрикомплексные соли цефуроксима (HCfur) с Zn(II) и Cd(II) получены в виде осадков путем взаимодействия водных растворов ZnCl₂, CdCl₂ и NaCfur. Состав образцов определен методами электронно-зондового анализа (INCA Energy 350, JEOL JSM-6610LV) и синхронного термического анализа (Netzsch STA 449 F3 Jupiter). ИК-спектр NaCfur (записан на Bruker Equinox 55) полностью соответствует литературным данным. Отнесение полос в экспериментальном ИК-спектре NaCfur сделано на основе теоретического расчета ИК-спектра молекулы HCfur. Известно, что в металлокомплексах анионы цефалоспоринов координированы, как правило, через атомы кислорода карбоксилатной, бета-лактамной и амидной групп. Цефуроксим интересен тем, что содержит ещё один карбонильный атом кислорода в составе карбаматной группы. В ИК-спектрах комплексов наблюдается смещение полос валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{O})$ бета-лактамной и карбаматной групп в сторону более высоких частот по сравнению со спектром NaCfur, что можно расценивать как координацию этих групп с Zn(II) и Cd(II). Предполагается также и координация карбоксилатной группы. При этом частота полосы $\nu(\text{C}=\text{O})$ амидной группы практически не изменяется, что можно расценивать как отсутствие координации. Моделирование структуры комплексов показало, что такая нетипичная для цефалоспоринов координация вполне возможна. Причина эффекта заключается, возможно, в том, что атом кислорода карбаматной группы имеет больший отрицательный заряд (-0,61648), чем атом кислорода амидной группы (-0,55477). Результаты моделирования структуры комплексов: межъядерные расстояния Cd–O составляют для C(O)O 2,23 Å, для бета-лактама – 2,37 Å, для карбамата – 2,35 Å. Расстояния Zn–O для C(O)O 2,04 и 2,04 Å, для

бета-лактам – 2,19, 2,20 Å, для карбамата – 2,21, 2,22 Å. Координационная сфера Cd(II) и Zn(II) – близкая к октаэдру, почти правильная тетрагональная бипирамида. Координационное число Cd(II) и Zn(II) равно 6.

Квантовохимические расчеты выполнены методом DFT с использованием гибридного функционала B3LYP и набора базисных функций 6-31G** (расчет ИК-спектра, программа Spartan), 6-31G**++ (расчет парциальных зарядов, Jaguar), LACVP**++ (моделирование структуры комплексов, Jaguar).

Таблица 1

Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах

Образец	$\nu(\text{C}=\text{O})$ бета-лактам	$\nu(\text{C}=\text{O})$ карбамат	$\nu(\text{C}=\text{O})$ амид
NaCfur	1757	1699	1668
Zn(Cfur) ₂ ·3H ₂ O	1770	1720	1664
Cd(Cfur) ₂ ·3H ₂ O	1769	1716	1664

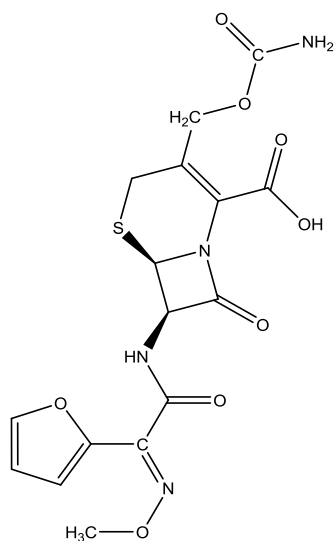


Рис. 1. Цефуроксим (HCfur)

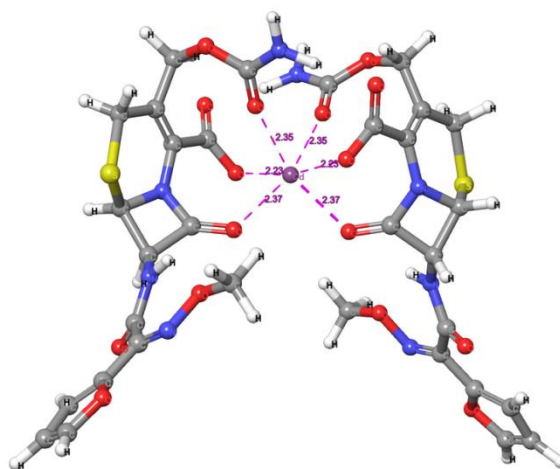


Рис. 2. Комплекс Cd(Cfur)₂

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения государственного задания «Обеспечение проведения научных исследований».

Эксперименты выполнены на приборах Тверского регионального межведомственного центра коллективного пользования.

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВЛАГОНАСЫЩЕНИИ

Р.А. Алмастьян, Т.Б. Дробот, А.С. Левашов, Р.В. Горохов
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
Almastyan.rafael28@gmail.com

Композитные материалы (КМ) являются одними из наиболее распространённых в наши дни. Уникальность композиционных материалов состоит в том, что они представляют собой материал, состоящий из двух или более компонентов с четкой границей раздела между ними [1]. Преимущество КМ заключается в том, что изначально возможно проектирование материала таким образом, чтобы конечное изделие имело необходимые свойства для конкретной области применения. Наиболее экономически выгодно использование полимерных композиционных материалов (ПКМ).

На данный момент актуально создание и исследование свойств новых антикоррозионных защитных покрытий на основе эпоксидных смол.

Одной из основных проблем при использовании защитных покрытий является образование подпленочной коррозии, которая может возникнуть при повреждении поверхности или высоком влагопоглощении материала.

В ходе работы были синтезированы новые композиционные материалы на основе смеси эпоксидных смол и амминного отвердителя. В качестве наполнителя был использован силикагель с концентрацией (5–20%) и силикагель химически модифицированный 3-аминопропилтриэтоксисиланом. Была изучена кинетика сорбции десорбции полученных материалов, которая показала наличие остаточной влаги до 3%. В дальнейшем планируется изучить данные композиты в абсолютном сухом и влагонасыщенном состоянии для установления способа связывания влаги в полимерном материале.

1. Васильев В.В. Механика конструкций из композиционных материалов. М.: Машиностроение. 1988.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ И ОБМЕННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В КОМПЛЕКСАХ С РЗМ ПО ДАННЫМ МАГНЕТОХИМИИ, РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЙ И XANES СПЕКТРОСКОПИИ

А.Ю. Андреева, Т.С. Сухих

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

В последние годы активно изучается физика комплексов лантаноидов, интерес к ним обусловлен в первую очередь их особыми магнитными и люминесцентными свойствами, связанными с наличием 4f-оболочек. Эти соединения применяются в различных областях: от оптоэлектроники до биомедицины. В зависимости от природы лантаноида данные материалы используются, например, в качестве контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии (Gd), молекулярных магнетиков (Dy), катализаторов, преобразователей солнечной энергии, сенсоров и излучателей в видимой (Eu, Tb, Sm) и инфракрасной (Er, Yb, Nd) области спектра.

В настоящей работе проведено рентгеноэлектронное, магнетохимическое и XANES-изучение полиядерных комплексов $\text{Ln}_4(\text{O-btd})_4(\text{dbm})_6(\text{OH})_2$, $\text{Ln}_4(\text{O-btd})_6(\text{dbm})_4(\text{OH})_2$ и $\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_2$, где (Ln=Er, Yb, Dy, Sm, Eu). С этой целью были изучены рентгеновские спектры поглощения L2-краев лантаноидов, рентгеновские фотоэлектронные линии, измерены магнитные восприимчивости комплексов в низкотемпературном диапазоне. На основании приведенных исследований показано, что температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости $1/\chi$ подчиняются закону Кюри-Вейсса. Так же в комплексах с Yb наблюдается ферромагнитное обменное взаимодействие при понижении температуры, а в комплексах с Dy – антиферромагнитное. На основании данных XANES и рентгеноэлектронной спектроскопии определено зарядовое состояние ионов лантаноидов, атомов кислорода, азота, углерода и серы. Рентгеноэлектронные O1s-спектры показывают что в комплексах имеется два типа кислорода. Рентгеноэлектронные

S2p-спектры показывают близкое зарядовое состояние атомов серы в разнолигандных комплексах лантаноидов, которое меняется при переходе в ряду лантанидов. Совместное применение вышеуказанных методов позволяет понять механизм обменных взаимодействий в данных комплексах.

Таблица 1

Магнитные данные

Комплексы	$\mu_{\text{эфф}}, \mu\text{В}$ T=300 К	$\mu_{\text{эфф}}, \mu\text{В}$ T=80 К	C, cm ³ K mol ⁻¹	$\Delta\text{C}, \text{cm}^3\text{K}$ mol ⁻¹	θ, K	$\Delta\theta, \text{K}$
Dy₄(dbm)₄(O-btd)₆(OH)₂	20,55	21,43	51	±0,5	10	±2
Dy₄(dbm)₆(O-btd)₄(OH)₂	21,43	22,05	56,27	±0,66	6	±2
Yb₄(dbm)₄(O-btd)₆(OH)₂	10,13	8,64	14,8	±0,3	-47	±4
Yb₄(dbm)₆(O-btd)₄(OH)₂	8,68	7,76	10,4	±0,3	-30	±3

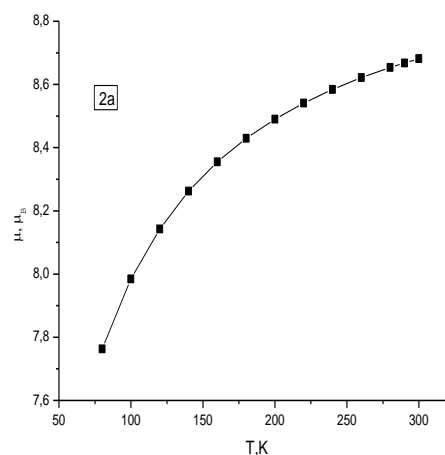
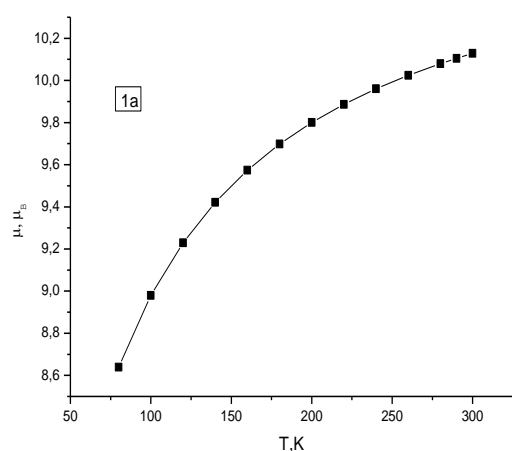


График зависимости магнитного момента (μ_6) от температуры T(K) для комплексов [Yb₄(dbm)₄(O-btd)₆(OH)₂] **1a** (a) and [Yb₄(dbm)₆(O-btd)₄(OH)₂] **2a** (b)

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ С НИКОТИНОВОЙ И ПИКОЛИНОВОЙ КИСЛОТАМИ

Е.О. Андрийченко, В.И. Зеленов, Е.О. Ектова, Д.А. Шевченко
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
const-91@mail.ru

Ранее нами был проведен синтез ряда комплексных соединений меди. Задачами данной работы являлись:

1. Расширение ассортимента используемых растворителей в целях оптимизации процесса синтеза;
2. Исследование процессов получения комплексных соединений меди с никотиновой и пиколиновой кислотами и сравнительный анализ как кинетики процесса синтеза, так и состава и структуры полученных продуктов.

Для синтеза комплексных соединений использовался метод, основные положения которого описаны нами ранее [1].

В результате удалось выяснить, что оптимальная плотность электрического тока для исследуемых систем составляет от 4 до 8 мА/см². При более высоких значениях плотности тока за счет эрозии электрода осадок целевого соединения загрязняется порошком меди.

Сравнение электрохимического и химического методов синтеза позволило выявить значительные различия образующихся соединений. Во-первых, осадки, полученные электрохимическим методом, содержат меньше окклюдированного растворителя и легче могут быть выделены из маточных растворов. Исследование полученных осадков позволило доказать, что возможно получение комплексных соединений, в состав которых входит сольватированный растворитель, что сказывается как на составе полученных соединений, так и на их свойствах.

1. Зеленов В.И., Шабанова И.В., Цокур М.Н. Электрохимический синтез координационных соединений // Экологический вестник научных центров ЧЭС. 2005., №4., С. 74–82.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА С НЕКОТОРЫМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Е.О. Андрийченко, В.И Зеленев., Е.Т. Тышенко

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

В настоящее время комплексные соединения цинка с карбоновыми кислотами и их производными широко применяются в медицине, а также могут быть использованы в сельском хозяйстве в качестве премиксов. По этой причине представляет интерес прямой синтез координационных соединений цинка с лигандами указанного типа.

Нами был использован метод электрохимического синтеза для получения карбоксилатов цинка. Методика эксперимента подробно описана ранее [1].

В данном случае использовалась двухэлектродная бездиафрагменная ячейка, а плотность электрического тока составляла порядка 5 мА/см².

Контроль процесса синтеза соединений цинка осуществлялся при помощи спектрофотометрических измерений. Целевые соединения либо непосредственно выделялись в процессе синтеза, либо образовывались в процессе кристаллизации из маточного раствора.

Исследования полученных соединений методами термографии, ИК- и ЯМР-спектроскопии позволили установить наличие сольватных молекул растворителя, а также выявить предполагаемую структуру координационного узла. Исследование продуктов термолитиза синтезированных соединений методами РФА и ИК-спектроскопии позволило охарактеризовать данный тип полученных веществ.

1 Зеленев В.И., Ильченко Г.П., Катков А.Е., Стороженко Т.П. Патент РФ №2281935. Способ получения ацетилацетонатов металлов меди(II) и цинка(II).

LANTHANIDES COORDINATION COMPOUNDS AS FUNCTIONAL MATERIALS FOR NMR/MRI AND NUCLEAR ENERGY: STRUCTURAL, DYNAMIC, PARAMAGNETIC AND THERMOMETRIC PROPERTIES

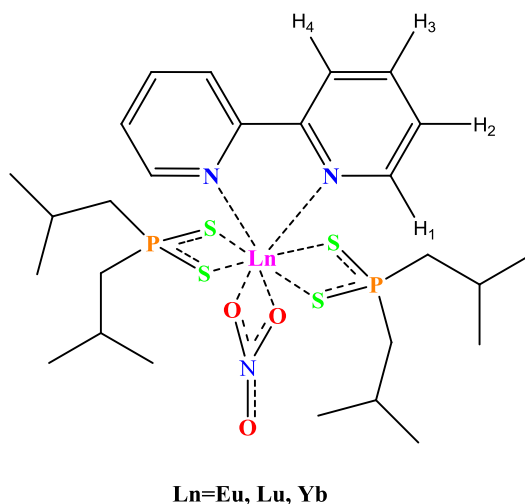
S.P. Babailov,¹ P.A. Stabnikov,¹ Y. Qu²

¹*A.V. Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, SB of the Russian
Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia*

²*Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang Sichuan, China*
babajlov@niic.nsc.ru

The paramagnetic coordination compounds (PCC) of lanthanides (Ln) with polydentate ligands attract the interest of researchers due to numerous practical applications (relaxation contrast agents for magnetic resonance imaging (MRI), agents for photodynamic therapy, fluorescent and NMR probes, etc.) [1–3]. NMR spectra of lanthanide complexes with crown-ethers [2,3], EDTA and DOTA depending on temperature and pD were studied (Ln = La, Pr, Eu, Er, Tb, Ho, Tm, Yb and Lu). It should be noted that a linear dependence of paramagnetic lanthanide-induced shifts in NMR spectra of lanthanide complexes on the reciprocal temperature was found. We found experimentally that these PCCs are quite appropriate probes for *in situ* temperature and pH determination in fluid media. The dynamics in $[\text{Ho}^{3+}(\text{OH}_2)(\text{DOTA})^{4-}]^-$ is caused by a inter conversion of SAP and TSAP conformers ($\Delta G^\ddagger_{298} = 65 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$). Studied $[\text{Ln}(2,2'\text{-bipyridyl})((i\text{-Bu})_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$ complexes are of interest due to the prospect of using as fluorescent sensors for biology and medicine 8 (where Ln = Eu^{3+} , Yb^{3+} and Lu^{3+} ; figure). The results obtained are consistent with the X-ray studies of the molecular structure of related complex with Tm^{3+} in the crystalline phase. In future PCCs Ln can be efficient for MRI in monitoring *in vivo* of the dynamics of temperature distributions during response of the organism to therapy. Comparison ΔG^\ddagger_{298} values (of the intermolecular EDTA ions exchange at $[\text{Ln}^{3+}(\text{EDTA})]^-$) showed a significant change of properties between the light and the heavy lanthanides {within the Ln series}. The found results are useful (not only for MRI but also) for helping to understanding solution chemistry of lanthanides with EDTA and

DOTA in aqueous environments, which is applicable to lanthanide-lanthanide separations and actinide/lanthanide behaviour in storage pond conditions within the area of nuclear waste. Studied PCCs of Ln may be conceded as functional materials for MRI and nuclear energy.



Molecular structure of [Ln(2,2'-bipyridyl)((i-Bu)₂PS₂)₂(NO₃)].

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (Grant 14-03-00386-a).

1. Schuehle D.T., Rijn P.V., Laurent S., Vander Elst L., Muller R.N., Stuart M.C.A., Schatz J., Peters J.A. Liposomes with conjugates of a calix[4]arene and a Gd-DOTA derivative on the outside surface; an efficient potential contrast agent for MRI // *Chem. Commun.* 2010., V. 46., P. 4399–4401.

2. Babailov S.P. Lanthanide paramagnetic probes for NMR spectroscopic studies of molecular conformational dynamics in solution: Applications to macrocyclic molecules // *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 2008., V. 1., P. 1.

3. Babailov S.P. Lanthanide Paramagnetic Probes for NMR Spectroscopic Studies of Fast Molecular Conformational Dynamics and Temperature Control. Effective Six-Site Proton Exchange in 18-Crown-6 by Exchange Spectroscopy // *Inorg. Chem.* 2012., V 51., I. 3., P. 1427–1433.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ГАММА-РЕЗОНАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА С АЛЛОМЕЛАНИНАМИ

Р.М. Багиров, О.Ш. Багирова, Г.А. Турабова

*Бакинский государственный университет, г.Баку, Азербайджан
rafiqbagirov@list.ru*

Ранее нами были исследованы комплексообразования ионов железа с растительными меланинами [1]. В настоящей работе приводятся и обсуждаются результаты экспериментальных исследований взаимодействия ионов железа с алломеланинами, выделенными из микроскопического гриба *Purikularia oryzae*. Были использованы штаммы дикого типа Н₁ (АМ1) и Н-5-3(Н) (АМ2), а также розовый мутант последнего R дефектного по пигментации (АМ3). Параметры гамма-резонансных (ГР) спектров изученных систем при температуре 80 К представлены в таблице.

Таблица 1

Параметры ГР-спектров замороженных растворов изученных образцов при 80 К (А – исходный раствор: ⁵⁷FeSO₄, В – супернатант после осаждения, С – комплекс (осадок))

Образцы	Fe ²⁺		Fe ³⁺⁽¹⁾		Fe ³⁺⁽²⁾			Fe ³⁺⁽³⁾		
	ИС, мм/с	КР, мм/с	ИС, мм/с	КР, мм/с	ИС, мм/с	КР, мм/с	В _{эф.} , Гл	ИС, мм/с	КР, мм/с	В _{эф.} , Гл
<i>⁵⁷FeSO₄+AM1 ; pH 5,4</i>										
А	1,37	3,33	-	-	-	-	-	-	-	-
В	1,36	3,35	-	-	-	-	-	-	-	-
С	1,34	3,21	0,56	0,83	0,58	0,16	50,2	0,51	0,14	55,5
<i>⁵⁷FeSO₄+AM2 ; pH 5,6</i>										
А	1,37	3,33	-	-	-	-	-	-	-	-
В	1,32	3,31	-	-	-	-	-	-	-	-
С	1,33	3,24	0,46	0,75	0,40	0,13	50,2	0,33	0,18	55,1
<i>⁵⁷FeSO₄+AM3 ; pH 5,4</i>										
А	1,37	3,33	-	-	-	-	-	-	-	-
В	1,30	3,32	-	-	-	-	-	-	-	-
С	1,29	3,20	0,46	0,74	0,40	0,12	50,5	0,38	0,21	55,1

Исходный раствор $^{57}\text{FeSO}_4$ и супернатанты после осаждения имеют идентичный дублетный ГР-спектр с параметрами, характерными для аквакомплексов Fe^{2+} . Осадки имеют сложный ГР-спектр, состоящий, по крайней мере, из четырех парциальных спектров: двух дублетов и двух секстетов с уширенными линиями. Центральный более интенсивный дублет характерен для высокоспиновых (ВС) комплексов Fe^{2+} . Менее интенсивный центральный узкий дублет характерен для парамагнитных ВС комплексов ионов Fe^{3+} . Параметры секстетных парциальных спектров также характерны для ВС комплексов ионов Fe^{3+} . Сравнивая параметры ГР-спектров изученных нами осадков со значениями параметров ГР-спектров исходного раствора и известных из литературы параметров окислов и гидроокислов железа, установили, что они существенно отличаются. Это свидетельствует о том, что исследованные нами осадки не являются механической смесью меланинов с исходным раствором или окислами и гидроокислами ионов Fe^{3+} , а являются координационными соединениями ионов железа с исследованными меланинами. Таким образом, алломеланины способны образовывать комплексы с ионами железа как в его двух-, так и в трехвалентном состоянии. Одновременное присутствие магнитной и дублетной компонент в ГР-спектрах, по-видимому, связано с неоднородным распределением железосвязывающих центров в полимере меланина. Для двух или более близко расположенных ионов Fe^{3+} , благодаря быстрой релаксации, обусловленной эффективным спин-спиновым взаимодействием, будут наблюдаться дублетные парциальные ГР-спектры. В случае достаточно разделенных в пространстве ионов Fe^{3+} спин-спиновое взаимодействие сильно ослабится и для таких структур будут наблюдаться релаксационные парциальные ГР-спектры с размытой сверхтонкой структурой.

1. Багиров Р.М., Алиев Р.Э., Багирова О.Ш., Турабова Г.А. Исследование методом гамма-резонансной спектроскопии координационных соединений ионов железа с растительными меланинами // Материалы XIII Межд.конф. «Спектроскопия координационных соединений». Краснодар. 2016., С. 269–270.

КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНИДОВ(III) С 4-(ПИРИДИН-2-ИЛ)МЕТИЛЕНАМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ

*Е.С. Бажина¹, А.А. Бовкунова¹, А.В. Медведько²,
Е.А. Вараксина³, Н.Н. Ефимов¹, М.А. Кискин¹, И.Л. Ерёмченко¹*

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

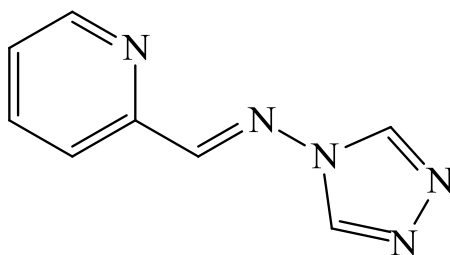
²*Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, г. Москва, Россия*

³*Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный,
Россия*

evgenia-VO@mail.ru

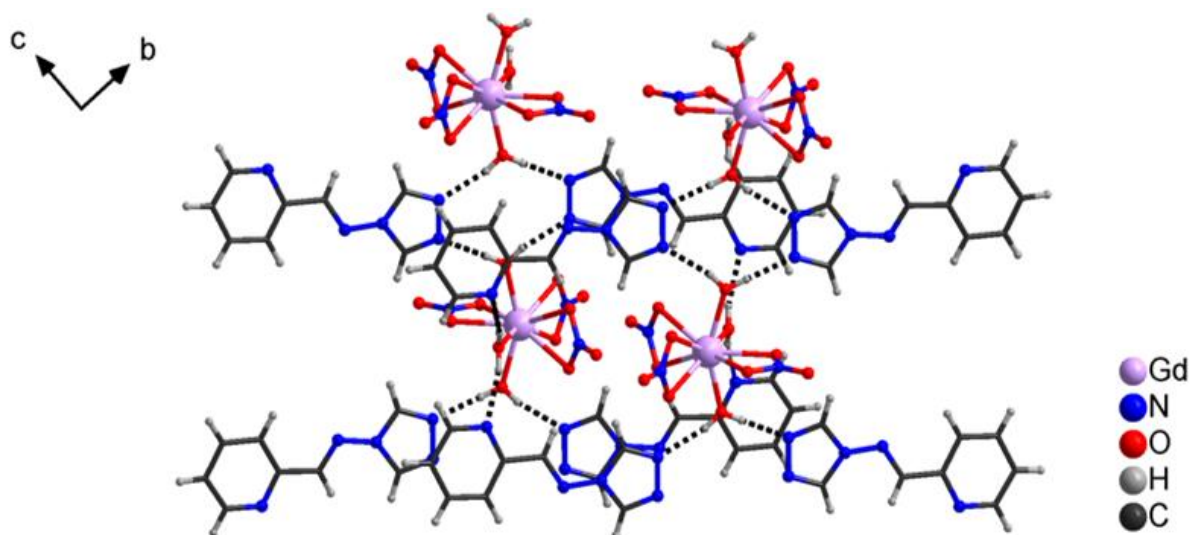
Повышенный интерес к координационным соединениям лантанидов обусловлен, в первую очередь, их необычными люминесцентными и/или магнитными свойствами, которые открывают возможности практического применения этих соединений. А управлять свойствами соединений 4f-элементов можно с помощью органических лигандов, которые регулируют координационное окружение иона металла, задают геометрию молекулы и усиливают накачку поглощенной ионами лантанидов энергии возбуждения вследствие ряда внутрисистемных безызлучательных переходов.

В работе изучено взаимодействие нитратов лантанидов(III) с 4-(пиридин-2-ил)метиленамино-1,2,4-триазолом (L), который ранее был использован для синтеза координационных полимеров кадмия и серебра [1,2].



Полученные в смеси растворителей MeCN-EtOH соединения $[Ln(NO_3)_3(H_2O)_3] \cdot 2L$ (где Ln = Gd (1), Eu (2), Tb (3), Dy (4)) по данным РСА имеют одинаковое строение: атом редкоземельного металла хелатно координирует три нитрат-аниона и три молекулы воды, образуя координационный полиэдр, имеющий

геометрию искаженной одношапочной тетрагональной антипризмы (К.Ч. = 9). В кристалле каждая молекула комплекса $[Ln(NO_3)_3(H_2O)_3]$ связана с шестью молекулами L за счет водородных связей (см. рисунок).



Формирование 2D супрамолекулярной структуры в кристалле соединения **1**.

Исследование оптических характеристик соединений **2** и **3** выявило наличие малоинтенсивной металл-центрированной люминесценции Eu^{3+} и Tb^{3+} . Результаты магнитных измерений комплексов **1**, **3** и **4** будут обсуждаться в докладе.

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

1. Dang D.-B., Li M.-M., Bai Y., Zhou R.-M. Two 2D Cd(II) coordination polymers based on asymmetrical Schiff-base ligand: Synthesis, crystal structures and luminescent properties // Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc. 2013., V. 103., P. 101–107.

2. Yeh Ch.-W., Tsou Ch.-H., Lee H.-T., Tsai H.-A., Suen M.-Ch. Silver(I) coordination polymers generated from asymmetrical Schiff-base ligands containing triazolyl and pyridyl rings // Polyhedron. 2015., V. 92., P. 12–21.

**ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ
3d-МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ
МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОГО БЛОКА
[(V^{IV}O)(CBDC)₂(H₂O)]**

*Е.С. Бажина, С.Р. Кираев, Г.Г. Александров, Н.Н. Ефимов,
В.В. Минин, А.А. Сидоров, И.Л. Ерёмко*

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

Гетерометаллические комплексы 3d-металлов находят широкое применение в области создания магнитных и люминесцентных материалов, катализаторов и прекурсоров оксидных материалов. При синтезе таких соединений огромную роль играет подбор органических лигандов, позволяющих формировать устойчивые металлсодержащие фрагменты и блоки, строение которых при связывании их в полиядерные архитектуры будет оставаться неизменным.

Ранее нами было показано, что при взаимодействии VOSO₄·3H₂O с Ba(R₂mal) (R₂mal²⁻ – анион замещённой малоновой кислоты) в соотношении 1:2 формируется устойчивый бисхелатный дианион [(V^{IV}O)(R₂mal)₂(H₂O)]²⁻, который является удобным строительным блоком для конструирования гетерометаллических соединений за счёт дополнительной мостиковой координации анионов лиганда [1].

В настоящей работе найдены условия образования кристаллов новых гетерометаллических соединений [M^{II}(V^{IV}O)(cbdc)₂(H₂O)₃(EtOH)₂]_n (M^{II} = Mn (1), Co (2), Ni (3)). По данным РСА все они имеют схожее строение и содержат моноядерные фрагменты [(V^{IV}O)(cbdc)₂(H₂O)]²⁻ (cbdc²⁻ – анион циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты), каждый из которых координирует по два атома переходного металла, формируя 1D полимерные цепи. Атом переходного металла (Mn, Co или Ni) достраивает октаэдрическое координационное окружение двумя молекулами воды и этанола (см. рисунок 1).

Спектры ЭПР поликристаллических образцов координационных полимеров 1–3 состоят из одиночных линий,

форма и ширина которых зависят от природы атома 3d-металла, координированного к моноядерному фрагменту $[(V^{IV}O)(cbdc)_2(H_2O)]^{2-}$ (см. рисунок 2). Для всех выделенных соединений проведены магнитные измерения в интервале температур 2–300 К.

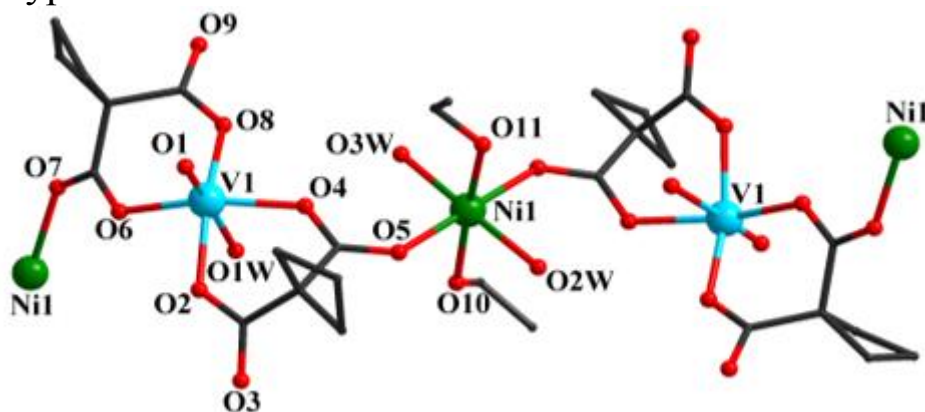


Рис. 1. Структура полимерной цепочки соединения **3**.

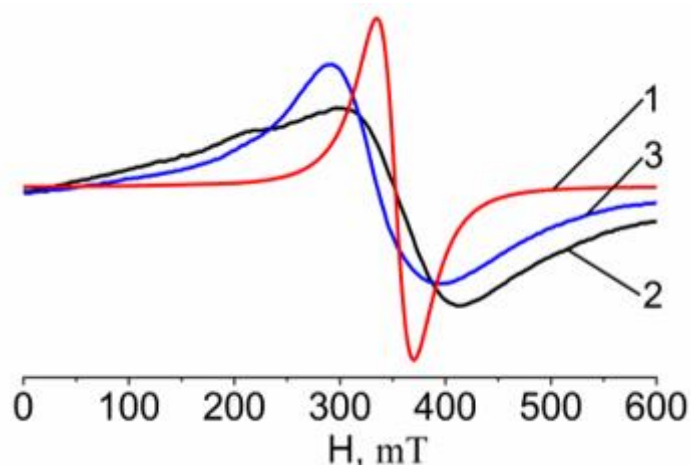


Рис. 2. Спектры ЭПР поликристаллических образцов соединений **1–3** при 293 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (проект МК-3514.2017.3).

1. Bazhina E.S., Aleksandrov G.G., Bogomyakov A.S., Kiskin M.A., Masoud S.M., Nikitin O.M., Magdesieva T.V., Sidorov A.A., Eremenko I.L. Polymeric heterometallic dicarboxylates $[M^{II}_x(V^{IV}O)_xL_{2x}(H_2O)_y]$ ($M^{II} = Ba, Mn; L = Me_2mal, Bumal$) and their electrochemical study on solid and composite paste electrodes // Polyhedron. 2014., V. 77., P. 47–56.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Hf}_2\text{O}_{12}:1\%\text{Tb}^{3+}$

Я.В. Бакланова, Л.Г. Максимова, Т.А. Денисова

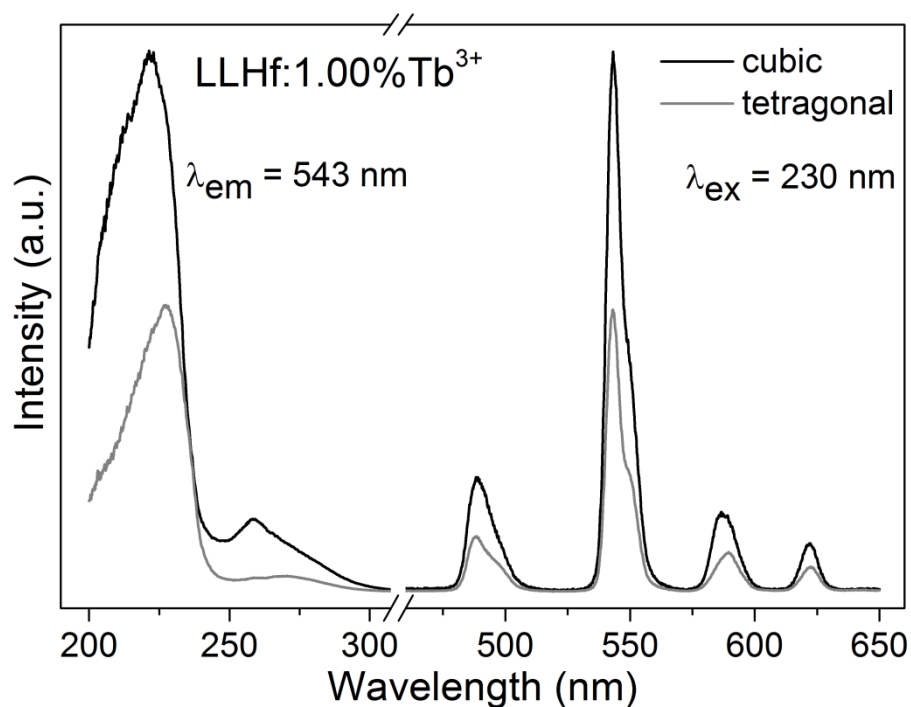
*Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург,
Россия*

baklanovay@ihim.uran.ru

Соединения со структурой кубического и тетрагонального граната $\text{Li}_x\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Te}, \text{Hf}, \text{Ti}, \text{Y}; x = 3-7$) в последние годы широко исследуются в качестве потенциальных твердых литий-проводящих электролитов в низко- и среднетемпературных химических источниках тока [1]. Между тем, в последнее время соединения $\text{Li}_x\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$, активированные ионами лантаноидов рассматриваются как перспективные люминесцентные материалы видимого и ИК-диапазона [2–3]. Так, например, $\text{Li}_3\text{Y}_{3-3x}\text{Eu}_{3x}\text{Te}_2\text{O}_{12}$ имеет ряд преимуществ по сравнению с известными красными люминофорами $\text{YAG}:\text{Eu}^{3+}$ и $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$, такие, как высокое соотношение $(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)/(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$, и следовательно, чистота красного свечения, а также более высокий квантовый выход (~61%) [4].

Синтез соединений $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Hf}_2\text{O}_{12}:1\%\text{Tb}^{3+}$ со структурой кубического и тетрагонального гранта был проведен при 900 °С и 1230 °С, соответственно. Для составов, синтезированных в инертной (Ar) атмосфере, была зарегистрирована слабая интенсивность фотолюминесценции. Спектры возбуждения люминесценции составов $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Hf}_2\text{O}_{12}:1,00\%\text{Tb}^{3+}$, синтезированных в восстановительной (Ar/H₂) атмосфере, содержат широкую линию в области 200–250 нм, соответствующую переходам электрона с 4f- на 5d-орбиталь допанта (см. рисунок). Спектр фотолюминесценции состоит из линий в видимой области, отнесенных к собственным электронным переходам $\text{Tb}^{3+} - ^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 3-6$). Среди них наиболее значительную эмиссию проявляет $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$ переход при 543 нм. Более слабые эмиссионные линии в диапазоне длин волн 480–520 нм, 580–600 и 610–630 нм вызваны $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ и $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ переходами. Повышение температуры отжига соединений в восстановительной атмосфере приводит к росту

соотношения ионов Tb^{3+}/Tb^{4+} , что отражается на интенсивности фотолюминесценции.



Спектры возбуждения фотолюминесценции и фотолюминесценции составов $Li_7La_3Hf_2O_{12}:1\%Tb^{3+}$ со структурой тетрагонального и кубического граната

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15–03–03951).

1. Thangadurai V. et al. Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries: critical review // Chem. Soc. Rev. 2014., T. 43., С. 4714–4727.

2. Baklanova Ya.V. et al. Nd^{3+} , Ho^{3+} -codoped garnet-related $Li_7La_3Hf_2O_{12}$ phosphor with NIR luminescence // Spectrochim. Acta Part A. 2017., T. 180., № 5., С. 105–109.

3. Leonidov I.I. et al. Crystal structure and spectroscopic properties of garnet-type $Li_7La_3Hf_2O_{12}:Eu^{3+}$ // J. Alloys Compd. 2016., T. 686., С. 204–215.

4. Zhang W.S. et al. Luminescence and structure of a novel red-emitting phosphor Eu^{3+} -doped tellurate garnet $Li_3Y_3Te_2O_{12}$ // J. Alloys Compd. 2013., T. 553., С. 183–187.

ЛОКАЛЬНОЕ ОКРУЖЕНИЕ И ПОДВИЖНОСТЬ КАТИОНОВ НАТРИЯ В МОЛИБДАТЕ $\text{Na}_9\text{Al}(\text{MoO}_4)_6$

*Я.В. Бакланова¹, А.Л. Бузлуков², Т.А. Денисова¹,
Н.И. Медведева¹, А.А. Савина³*

¹*Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург,
Россия*

²*Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,
г. Екатеринбург, Россия*

³*Байкальский институт природопользования СО РАН,
г. Улан-Удэ, Россия
baklanovay@ihim.uran.ru*

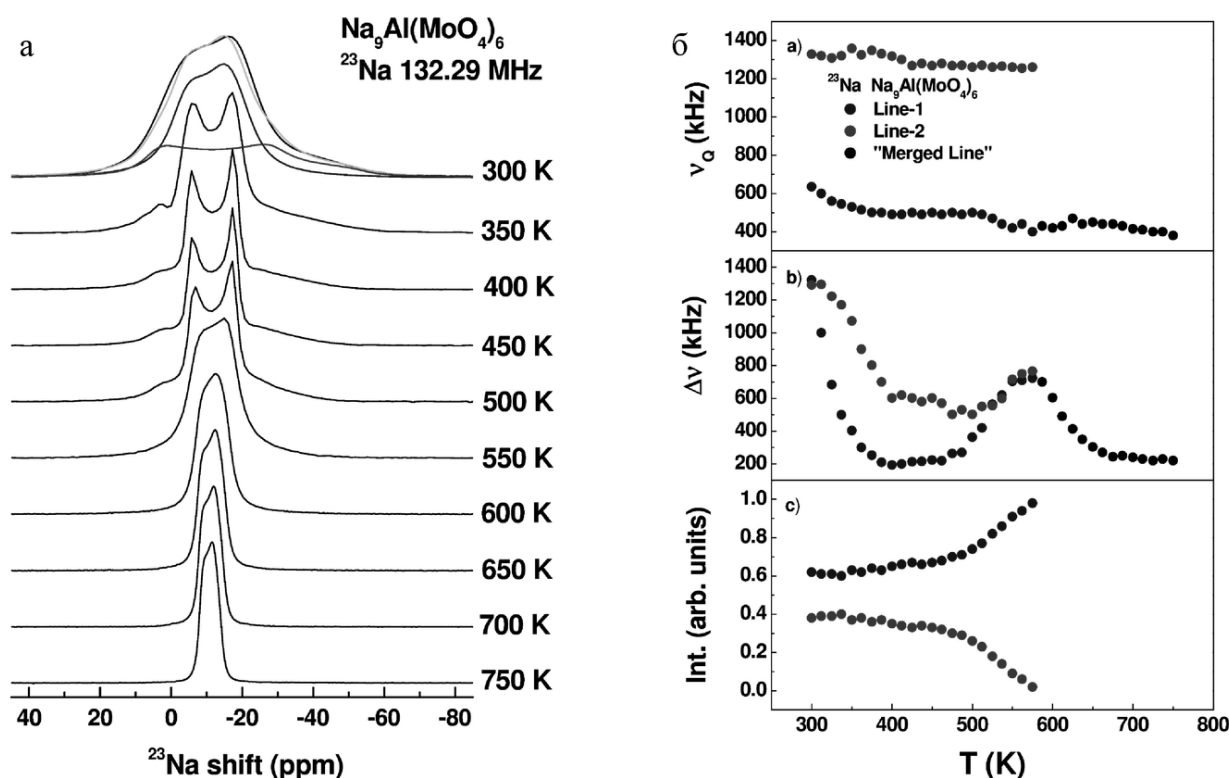
Двойной молибдат состава $\text{Na}_9\text{Al}(\text{MoO}_4)_6$ вследствие высокой проводимости по катионам Na^+ может рассматриваться в качестве перспективного объекта для разработки новых материалов с ионной проводимостью.

С целью выяснения механизма ионного транспорта проведены ЯМР-исследования на ядрах ^{23}Na и ^{27}Al в статическом режиме и с вращением образца под магическим углом (MAS) с различными частотами вращения.

ЯМР-спектр ^{23}Na (см. рисунок) представляет собой квадрупольно расщепленную линию центрального перехода с учетом анизотропии химического сдвига. Анализ спектров ЯМР в сочетании с кристаллохимическим анализом и результатами ab-initio расчетов параметров градиента электрического поля (ГЭП) позволили отнести два обнаруженных сигнала к определенным структурным позициям ионов Na^+ в $\text{Na}_9\text{Al}(\text{MoO}_4)_6$. Линия-1 соответствует позициям $\text{Na}3$ – $\text{Na}5$, расположенным в пустотах трехмерного каркаса, а Линия-2 – соответственно к ионам $\text{Na}1$ и $\text{Na}2$, локализованным в непосредственной близости от AlO_6 –октаэдров. Этот вывод подтверждается сравнением относительных интенсивностей соответствующих сигналов ($^{(1)}I \approx 0,65$, $^{(2)}I \approx 0,35$), что хорошо согласуется с коэффициентами заполнения соответствующих позиций и с результатами квантовохимических расчетов параметров ГЭП.

Температурное поведение спектров ЯМР ^{23}Na , ^{27}Al и скоростей спин-решеточной релаксации ядер ^{23}Na

свидетельствуют о наличии в исследуемых системах быстрой диффузии ионов Na^+ , причем в области температур ниже 500 К перенос ионов осуществляется посредством перескоков исключительно по подрешетке позиций $\text{Na3} - \text{Na5}$, тогда как узлы Na1(2) “активируются” только при $T > 480$ К. Оценки энергии активации для ионной диффузии дают значения $\approx 0,53$ эВ. Отметим, что до температур ~ 570 К движение ионов характеризуется наличием сильных корреляционных эффектов.



(а) Температурные изменения ЯМР спектров ^{23}Na в соединении $\text{Na}_9\text{Al}(\text{MoO}_4)_6$. Экспериментальный спектр показан черным, Линия-1 – синим, Линия-2 – красным.

(б) Температурные изменения параметров ЯМР-сигналов: квадрупольной частоты (ν_Q), ширины линии центрального перехода ($\Delta\nu$), и относительной интенсивности соответствующих сигналов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16–03–00164).

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СИНТЕЗ ПИКОЛИНОВЫХ НИТРОЗОКОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ

Е.А. Белецкая, А.Н. Махиня, А.А. Михайлов, Е.Д. Речицкая

Новосибирский национальный исследовательский

государственный университет, г. Новосибирск, Россия

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,

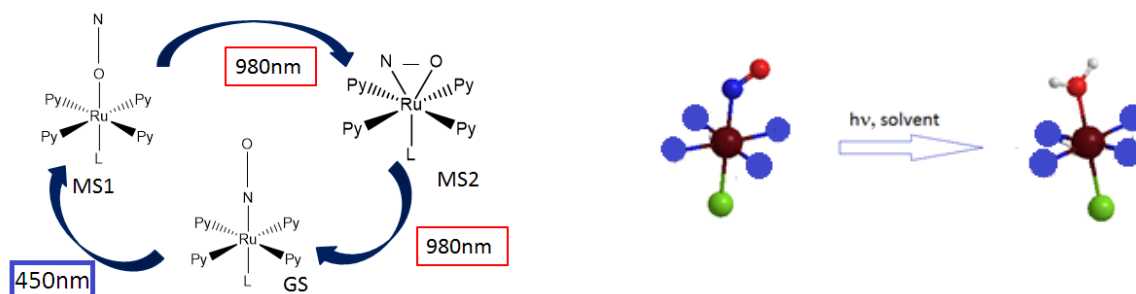
г. Новосибирск, Россия

liza.beletskaya@gmail.com

В настоящее время интерес к изучению свойств нитрозокомплексов рутения обусловлен потенциальным применением этих веществ в качестве препаратов для лечения ряда заболеваний, например, в качестве противоопухолевых агентов [1,2]. Также фотохимические свойства растворов нитрозокомплексов рутения позволяют предположить возможность их использования в фотодинамической терапии (PDT), используемой при лечении раковых заболеваний. При облучении таких растворов светом с определенной длиной волны чаще всего происходит замена нитрозогруппы на молекулу растворителя. В литературе описан процесс фотозамещения NO на молекулу воды на примере $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]^{2+}$ (см. рисунок) [3]. Особый интерес представляет способность этих комплексов в твердом состоянии образовывать долгоживущие светоиндуцированные метастабильные изомеры, различающиеся способом координации нитрозогруппы к атому рутения, MS1 (Ru-ON) и MS2 (Ru(η^2 -NO)). На данный момент наиболее высокой заселённостью MS1 обладает тетрапиридиновый комплекс *транс*- $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Py}_4\text{Cl}](\text{PF}_6)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (см. рисунок) [4]. Предположительно, другие комплексные соединения нитрозорутения пиколинового ряда также обладают способностью к фотоизомеризации и фотолизу, однако они не изучались, что связано с отсутствием методов синтеза.

Настоящая работа посвящена разработке методов синтеза комплексных соединений нитрозорутения содержащих одну или две координированные молекулы пиколина, а именно *ос*- $[\text{RuNO}(\gamma(\beta)\text{-Pic})_2\text{Cl}_3]$, *гран*- $[\text{RuNO}(\gamma(\beta)\text{-Pic})_2\text{Cl}_3]$, $\text{K}[\text{RuNO}(\gamma\text{-Pic})\text{Cl}_4]$ и $[\text{RuNO}(\beta(\alpha)\text{-Pic})(\text{DMF})\text{Cl}_3]$. Соединения

получены с высокими выходами (60–85%). В ходе работы установлено кристаллическое строение соединений, получены данные о фотолизе и фотоизомеризации полученных соединений.



- а) Фотоизомеризация $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Py}_4\text{Cl}](\text{PF}_6)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$,
 б) Фотолиз $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]^{2+}$ в водном растворе при облучении 300–350 нм.

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

2. Buchel G.E., Gavriluta A., Novak M., Meier S.M., Jakupec M.A., Cuzan O., Turta C., Tommasino J.B., Jeanneau E., Novitchi G., Luneau D., Arion V.B. Striking Difference in Antiproliferative Activity of Ruthenium- and Osmium-Nitrosyl Complexes with Azole Heterocycles // *Inorg. Chem.* 2013., V. 52., I. 11., P. 6273–6285.

3. Tfouni E., Krieger M., McGarvey B., Franco D. Structure, chemical and photochemical reactivity and biological activity of some ruthenium amine nitrosyl complexes // *Coord. Chem. Rev.* 2003., V. 236., I. 1., P. 57–69

4. Cormary B., Ladeira S., Jacob K., Lacroix P.G., Woike T., Schaniel D., Malfant I. Structural Influence on the Photochromic Response of a Series of Ruthenium Mononitrosyl Complexes // *Inorg. Chem.* 2012., V. 51., I. 14., P. 7492–7501

ЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ РЗЭ: НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ЭКСТРАКЦИОННО- ПИРОЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

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

Соединения редкоземельных элементов привлекают внимание исследователей в связи с их широким практическим использованием. Люминофоры, активированные европием, широко применяются в технике цветного телевидения и электронно-лучевых приборах различного назначения для получения красного цвета свечения, для изготовления люминесцентных ламп, газоразрядных индикаторов, защитных покрытий, катодо- и рентгенолюминофоров [1,2].

Метод синтеза функциональных материалов влияет на состав, структуру, размеры частиц и определяет технологичность процесса их получения. Более перспективны, по сравнению с высокотемпературными методами твердофазного синтеза функциональных материалов, так называемые методы «мягкой химии», или растворные методы: золь-гель и экстракционно-пиролитический [3,4].

Экстракционно-пиролитический метод позволяет оптимизировать получение люминофоров на основе оксидов, оксисульфидов, полиниобатов и политанталатов европия, а также оксидов, оксисульфидов и фосфатов европия с соактиваторами: иттрием, празеодимом и тербием, и люминофоров на основе оксисульфидов и фосфатов тербия, гадолиния и ниобия за счет снижения длительности и температуры синтеза. Образцы люминофоров представляют собой агломераты, размеры которых 100–200 нм. После разрушения агломератов диспергированием образцов в этаноле размеры частиц нанокompозитов по данным SEM составляют 40–50 нм.

Люминофоры на основе оксида, фосфата и оксисульфида европия показывают интенсивную люминесценцию красного цвета в области 600–700 нм. Наибольшей интенсивностью обладает оксисульфид европия. Введение в состав композита

соактиватора – иттрия, приводит к увеличению интенсивности люминесценции европия.

Для всех образцов политанталатов EuTa_xO_y , где $x = 7$, $y = 19$; $x = 5$, $y = 14$; $x = 3$, $y = 9$ и полиниобатов EuNb_3O_9 и $\text{EuNb}_5\text{O}_{14}$, регистрируется характерная для иона Eu^{3+} люминесценция в области ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_{0,1,2}$ переходов. Максимальное распределение энергии излучения в спектрах люминесценции исследуемых политанталатов, приходится на полосу ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ перехода в области ≈ 620 нм.

Характер спектров люминесценции всех образцов полиниобатов и политанталатов европия, полученных в интервале температур пиролиза от 600 до 900 °С, существенно не меняется. Так, например, уже при температуре 600 °С образуется индивидуальный $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$. Интенсивность люминесценции образца политанталата $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$, полученного при температуре 900 °С, значительно выше, чем образцов, полученных при более низких температурах. Так, интенсивность полосы с максимумом ≈ 620 нм, соответствующей переходу ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ иона Eu^{3+} , возрастает более чем в 20 раз.

Политанталаты тербия проявляют интенсивную люминесценцию зеленого цвета в области 500 – 600 нм, максимум которой приходится на переход ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_5$ с $\lambda_{\text{max}} \approx 550$ нм.

Работа выполнена при поддержке гранта ДВО РАН 15-И-3-015.

1. Казанкин О.Н., Марковский Л.Я., Миронова И.А. Неорганические люминофоры. М.: Наука. 1989., 119 с.
2. Roco M.C. Broader societal issues of nanotechnology // J. Nanopart. Res. 2003., V. 5., P. 181–189.
3. Холькин А.И., Патрушева Т.Н. Экстракционно-пиролитический метод. Получение функциональных оксидных материалов М.: КомКнига. 2006., 288с.
4. Siemons M., Weirich Th., Mayer J., Simon U. Preparation of Nanosized Perovskite-type Oxides via Polyol Method // Z. Anorg. Allg. Chem. 2004., V. 630., P. 2083–2089.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ И МАГНИТНЫХ
СВОЙСТВ ГАЛОГЕНИДОВ МАРГАНЦА(II)
С 4-(3,5-ДИФЕНИЛ-1Н-ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)-6-(ПИПЕРИДИН-1-
ИЛ)ПИРИМИДИНОМ**

*А.С. Берёзин¹, К.А. Виноградова¹, В.А. Надолинный¹,
М.Б. Бушуев¹, Т.С. Сухих¹, В.П. Кривопалов², Е.Б. Николаенкова²*

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

²*Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова, г. Новосибирск, Россия
berezin@niic.nsc.ru*

Комплексные соединения на основе 4-(3,5-дифенил-1Н-пиразол-1-ил)-6-(пиперидин-1-ил)пиримидина (L) интересны для оптоэлектроники, т.к. на их основе были созданы OLED устройства, обладающие неплохими техническими характеристиками [1]. С другой стороны, в последнее время активно развивается направление влияния магнитного поля на OLED [2], для улучшения их технических характеристик. С этой целью был предложен подход, заключающийся в синтезе комплексов на основе L и парамагнитного иона Mn(II), обладающих как оптическими, так и магнитными свойствами.

В данной работе синтезированы комплексы фторида, хлорида и бромида марганца(II) с L. Для хлорида марганца(II) определены структуры – $[\text{MnL}_2\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{MnL}_2\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$, $[\text{MnL}_2\text{Cl}_2] \cdot \text{Me}_2\text{CO}$. По данным ЭПР-спектроскопии в X- и Q-диапазонах, Mn(II) находится в высокоспиновом состоянии ${}^6\text{S}_{5/2}$, причем расщепление в нулевом поле ($D = -3980(50)$ МГц, $E = -780(30)$ МГц) имеет отрицательный знак, приводя к снятию вырождения по проекции спина с нижней по энергии проекцией $m_s = \pm 5/2$. Наличие ромбического искажения связано с cis-расположением хлорид-ионов в искажённо-октаэдрическом окружении иона Mn(II). Параметры ЭПР, полученные методом DFT с помощью пакета программ Amsterdam density functional (BP86, TZP), хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Комплекс $[\text{MnL}_2\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 300 К обладает

фотолюминесценцией с максимумами эмиссии $\lambda_{Em}=381(4)$, $408(4)$ и $480(2)$ нм. Понижение температуры до 77 К приводит к увеличению интенсивности и уменьшению ширины спектральных линий, в результате чего проявляется колебательная структура (секстет) с $\Delta k=1350\pm 200$ см⁻¹, причем наиболее интенсивным является 0-1 переход. Спектр комплекса близок к спектру лиганда: при 300 К наблюдается две полосы люминесценции с $\lambda_{Em}=360(2)$ и $385(3)$ нм (полоса $480(2)$ нм отсутствует), а при 77 К проявляется колебательная структура (квинтет) с $\Delta k=1350\pm 200$ см⁻¹ (наиболее интенсивным является 0-0 переход) и появляется линия с $\lambda_{Em}=480(2)$ нм. Линия с $\lambda_{Em}=480(2)$ нм наблюдается как в комплексе, так и в лиганде, и связана с переносом возбуждения, вероятнее всего, за счет π - π -взаимодействия ароматических колец. Действительно, согласно РСА в структуре лиганда между соседними молекулами может происходить π - π -перекрывание, а в комплексе такое перекрывание может происходить внутри молекулы между лигандами. Квантовый выход люминесценции комплекса при 300 К составляет 3% $\lambda_{Ex}=310$ нм, что меньше чем у лиганда примерно в ~8 раз. Это связано с наличием в комплексе процессов переноса возбуждения и сдвигом уровней.

Таким образом, были получены комплексы марганца(II) и исследованы их оптические и магнитные свойства как экспериментально, так и с помощью DFT расчётов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 15-03-00878).

1. Валиев Р.Р., Минаев Б.Ф., Гадиров Р.М., Никонова Е.Н., Солодова Т.А., Никонов С.Ю., Бушуев М.Б., Копылова Т.Н. Электролюминесценция галогеновых комплексов с одновалентной медью: ОСИД-устройства и DFT-моделирование // Известия ВУЗов. Физика. 2015., Т. 58., № 9., С. 3–8.

2. Goto Y., Noguchi T., Takeuchi U., Hatabayashi K., Hirose Y., Uchida T., Sasaki T., Hasegawa T., Shimada T. High magnetic field effect in organic light emitting diodes // Organic Electronics. 2010., V. 11., I. 7., P. 1212–1216.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ СОЕДИНЕНИЙ СОИНТЕРКАЛИРОВАНИЯ ГРАФИТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЯМР ^1H СПЕКТРОСКОПИИ

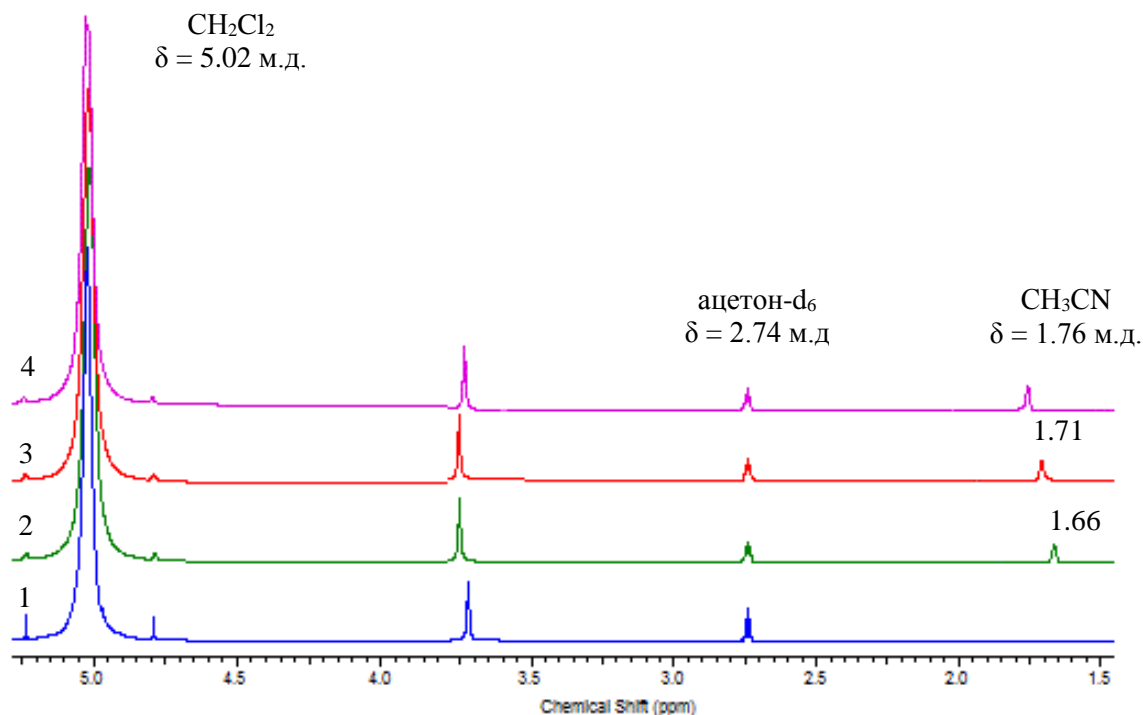
*Ю.В. Берестнева, Е.В. Ракша, А.А. Войташ, В.Ю. Вишневецкий
С.В. Хрипунов, А.Н. Вдовиченко, М.В. Савоськин
Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л.М. Литвиненко, г. Донецк
berestnevayuv@mail.ru*

Нитрат графита и его соединения соинтеркалирования широко используются в качестве предшественников углеродных наночастиц. Однако сам по себе нитрат графита является нестабильным соединением, и поиск способов повышения его стабильности является весьма актуальной задачей.

Ранее было показано, что внедрение органических веществ в нитрат графита приводит к повышению стабильности получаемых соинтеркалатов. В данной работе метод ЯМР ^1H спектроскопии использован для исследования стабильности нитрата графита, соинтеркалированного ацетонитрилом. Соединение соинтеркалирования нитрата графита (ССНГ), содержащее по данным гравиметрии около 25 % внедренных соединений, обрабатывали хлористым метиленом, тщательно перемешивали и отбирали аликвоту (0,5 мл) раствора для дальнейшего анализа. В качестве внешнего стандарта использовали ацетон- d_6 .

По данным ЯМР ^1H спектроскопии уже в течение 1 ч наблюдается частичное высвобождение (до 0,03 %) ацетонитрила в раствор. При дальнейшем выдерживании образца в CH_2Cl_2 в течение 24 – 120 ч количество высвобожденного интеркаланта растет с течением времени и достигает 0,07 %. Рисунок иллюстрирует появление сигнала метильной группы ацетонитрила (1,66 – 1,76 м.д.) в ЯМР ^1H спектре, причем с увеличением концентрации CH_3CN в растворе сигнал протонов его метильной группы смещается в сильное поле. Количество выделившегося в раствор в течение 120 ч ацетонитрила составило 0,005 г на 1 г образца, что свидетельствует о низкой скорости

процесса его деинтеркалирования, а следовательно, о стабильности синтезированного ССНГ.



Динамика высвобождения ацетонитрила из соединения соинтеркалирования нитрата графита по данным ЯМР ^1H спектроскопии: 0 ч – (1), 1 ч – (2), 24 ч – (3), 120 ч – (4)

Результаты рентгенофазового анализа также подтверждают вывод о высокой стабильности полученного ССНГ, сделанный на основании данных спектроскопии ЯМР.

Еще одним подтверждением является сохранение способности полученного ССНГ к терморасширению при хранении его на воздухе. Коэффициент вспучивания (K_v) нитрата графита, соинтеркалированного ацетонитрилом, составляет $285 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ сразу после получения. При хранении на воздухе при комнатной температуре в первый месяц происходит некоторое увеличение его способности к терморасширению ($K_v = 315 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$), а при дальнейшей выдержке достигнутая величина коэффициента вспучивания не меняется.

Таким образом, можно заключить, что введение ацетонитрила в структуру нитрата графита стабилизирует полученное соединение.

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ МНПВО И КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В УСТАНОВЛЕНИИ СТРУКТУРЫ ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Cu(II) И Co(II) С N,O-БИОЛИГАНДАМИ

Т.В. Берестова¹, А.Г. Мустафин¹, С.Л. Хурсан²

¹*Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия*

²*Уфимский институт химии РАН, г. Уфа, Россия*

berestovaty@gmail.com

Известно, что хелатные бис- и разнолигандные аминокислотные N,O-комплексы Cu(II) принимают участие в самосборке белковых молекул, а также могут рассматриваться в качестве моделей активных центров медьсодержащих ферментов. В связи с этим, выявление критериев для идентификации геометрических изомеров аминокислотных N,O-комплексов и изучение процессов их *цис-транс*-изомеризации остается актуальной задачей.

Методом ИК-спектроскопии МНПВО и квантовохимическим моделированием (M06-L, mPWPW91, OLYP, M06, B3LYP, LC-wPBE, базисный набор 6-311+G(d)) изучена структура бис- и разнолигандных хелатных комплексов Cu(II) [1] и Co(II) с N,O-координированными биолигандами [$M^bL_1^bL_2$] (M=Cu(II), Co(II), $^bL_1, ^bL_2 = gly, S\text{-}ala, R,S\text{-}val, (\pm)\text{-}thr, R,S\text{-}phe$ и др.) в области валентных колебаний карбоксилат-иона.

По результатам исследования сделаны отнесения характеристических полос поглощения в средневолновой области ИК-спектра $\nu(C=O)$, $\nu_{as}(C-O)$ и $\nu_s(C-O)$ и установлены критерии для идентификации *транс-* и *цис-*изомеров хелатных бис- и разнолигандных аминокислотных N,O-комплексов Cu(II).

1. Berestova T.V., Kuzina L.G., Amineva N.A., Faizrakhmanov I.S., Massalimov I.A., Mustafin A.G. ATR-FTIR Spectroscopic Investigation of the Cis- and Trans-Bis-(α -Amino Acids) Copper(II) Complexes // J. Mol. Struct. 2017. doi: 10.1016/j.molstruc.2017.02.023

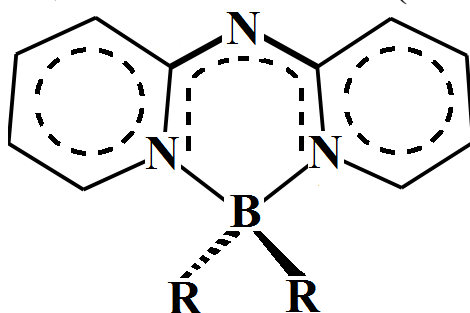
ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ПРОИЗВОДНЫХ АЗА-БОР-ДИПИРИДОМЕТИЛЕНА

А.В. Борисенко¹, С.А. Тихонов², В.И. Вовна²

*¹Российская таможенная академия Владивостокский филиал,
г. Владивосток, Россия*

*²Дальневосточный федеральный университет,
г. Владивосток, Россия
borisenko2@mail.ru*

Набор специфических свойств бор-дипиридометилена и его производных определяют перспективы применения материалов на их основе в качестве активных компонентов солнечных коллекторов, биомолекулярных меток и оптических хемосенсоров. Установление зависимостей между функциональными характеристиками веществ и их электронной структурой открывает возможности для направленного синтеза новых соединений с заданными свойствами. Наиболее достоверную информацию об электронном строении комплексов можно получить при совместном применении методов ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС) и квантовой химии. Хорошая корреляция экспериментальных и теоретических энергий свидетельствует о достоверности результатов моделирования. В настоящей работе представлены результаты исследования электронного строения трех производных аза-бор-дипиридометилена I–III по данным методов УФЭС и теории функционала плотности (ТФП).



- I. R=Et
- II. R=Pr
- III. R=Ph

Спектры УФЭС паров получены на модифицированном электронном спектрометре ES-3201 с монохроматическим источником излучения He I ($h\nu = 21,2$ эВ). Погрешность определения максимумов полос не превышала 0,02 эВ. Выбор расчетного метода основан на успешном применении приближения ТФП для интерпретации фотоэлектронных спектров хелатов бора [1]. Расчеты велись с помощью пакета программ Firefly 8.1.G с использованием трехпараметрического обменно-корреляционного функционала B3LYP и базисного набора TZVPP.

Высшие заполненные молекулярные орбитали трех замещенных аза-бор-дипиридометилена коррелируют с орбиталями π_7 антрацена и акридина, поэтому в УФЭ спектрах изученных соединений наблюдается тонкая структура первой полосы, обусловленная молекулярной орбиталью (МО) π_7 , локализованной на трех циклах. В отличие от комплекса дифторида бора, в ряду исследованных соединений наблюдается смешивание π -орбиталей хелатного лиганда и псевдо- π -МО комплексообразователя. Замещение этильных групп у атома бора на пропильные не приводит к заметным изменениям энергий и составов шести верхних заполненных МО. Бензольные циклы у атома бора стабилизируют уровни π -МО хелатного лиганда и псевдо- π -орбитали σ'' - π на 0,1–0,2 и 0,7 эВ соответственно. Для аза-бор-дипиридометилена с фенильными группами у атома бора и его β -дикетонатного аналога отсутствует смешивание МО a_2 и b_1 бензольных циклов с π -орбиталями лиганда. В ряду исследованных комплексов максимальное расхождение экспериментальных и теоретических энергий ионизации для 16 электронных уровней составляет 0,10 эВ, что подтверждает достоверность результатов моделирования.

1. Osmushko I.S., Vovna V.I., Tikhonov S.A., Chizhov Y.V., Krauklis I.V. Application of DFT for the modeling of the valence region photoelectron spectra of boron and d-element complexes and macromolecules // Int. J. Quantum Chem. 2016., V. 116., P. 325–332.

СПЕКТРОСКОПИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ МОНОТЕРПЕНОИДА КАМФЕЦИНА И РАСТИТЕЛЬНЫХ БИОФЛАВАНОИДОВ

Н.И. Борисенко, Е.В. Ветрова, С.Н. Борисенко, А.Ф. Бугаева

НИИ физической и органической химии ЮФУ,

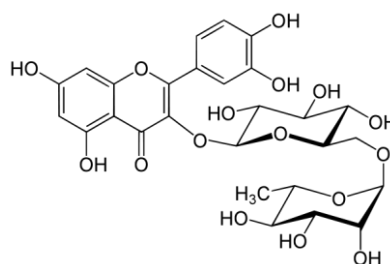
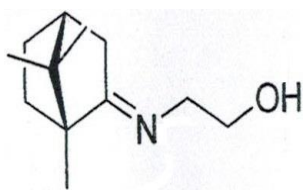
г. Ростов-на-Дону, Россия

boni@ipoc.rsu.ru

Известно, что снижение терапевтических доз лекарственных веществ и пролонгирование действия возможно при их клатрировании растительными гликозидами [1–2].

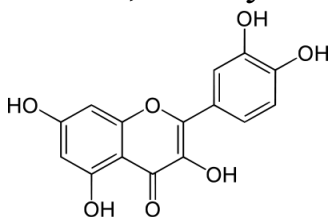
Цель данной работы – синтез и изучение супрамолекулярных комплексов на основе каркасного монотерпеноида камфецина и растительных биофлаваноидов для создания, в перспективе, на их основе ранее неизвестных низкодозных фармсубстанций, обладающих антивирусной активностью.

Камфецин **1** (1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-илиден-аминоэтанол) – новый продукт высокой противовирусной активности по отношению к штаммам вируса гриппа типа А («свиной» H1N1, «гонконгский» H3N2, «птичий» H5N2) и вируса типа В [3]. В качестве перспективных комплексообразователей в работе изучены растительные биофлаваноиды – рутин **2** и его агликон кверцетин **3**.



Камфецин **1**, C₁₂H₂₁NO M=195,3

Рутин **2** C₂₇H₃₀O₁₆ M=610,52



Кверцетин **3** C₁₅H₁₀O₇ M=302,23

Полученные комплексные соединения изучены методами УФ-Вид , ЯМР-, флуоресцентной спектроскопии и масс-спектрометрии, а так же изучены их физико-химические характеристики.

На основании спектрофотометрического анализа получены отрицательные значения свободной энергии Гиббса для всех изученных комплексов, что указывает на то, что процессы комплексообразования камфецина с участием биофлавоноидов протекают самопроизвольно.

Сравнение констант связывания полученных комплексов показывает, что эффективность комплексообразования камфецина с участием биофлавоноидов протекает эффективнее, чем с участием тритерпеноидов. Кроме того, установлено, что впервые полученные комплексы камфецина с кверцетином и рутином растворимы в воде, в отличие от комплексов с тритерпеноидами, что позволяет увеличить биодоступность как камфецина, так и биофлавоноидов за счет их комплексации

Полученные данные открывают перспективу использования супрамолекулярных комплексов на основе каркасного монотерпеноида камфецина и растительных биофлавоноидов для создания на их основе низкодозных фармсубстанций, ингибирующих вирусную репродукцию на ранних стадиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке внутреннего гранта Южного Федерального университета проект №. ВнГр-07/2017-04.

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

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

3. Зарубаев В.В., Третьяк Т.С., Салахутдинов Н.Ф. Каркасные соединения как ингибиторы ранних стадий вирусной репродукции // Научно–практическая конференция–биеннале «Грипп: вирусология, эпидемиология, профилактика и лечение». 2014., С. 54

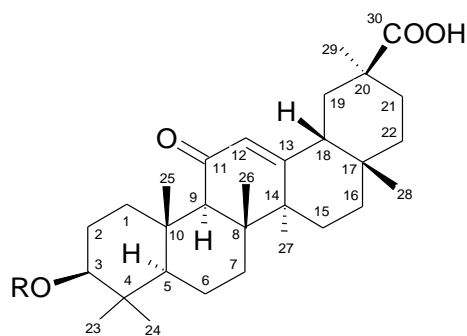
СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ НЕКОВАЛЕНТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ГЛИЦИРРЕТИНОВОЙ КИСЛОТЫ С АНТИБИОТИКОМ СТРЕПТОМИЦИНОМ, КАК ОСНОВЫ ДЛЯ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ПРЕПАРАТОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

*Н.И. Борисенко, Е.В. Ветрова, А.В. Лекарь, Е.В. Максименко,
С.Н. Борисенко, С.С. Хизриева, А.Ф. Бугаева*
НИИ физической и органической химии ЮФУ, г. Ростов-на-Дону,
Россия.

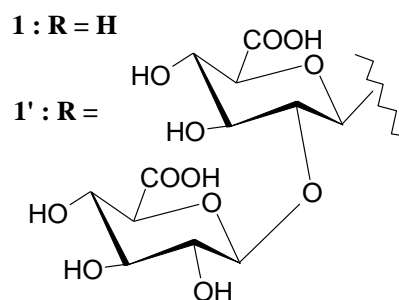
boni@ipoc.rsu.ru

Известно, что снижение терапевтических доз лекарственных веществ и пролонгирование действия возможно при их клатрировании растительными гликозидами [1–2].

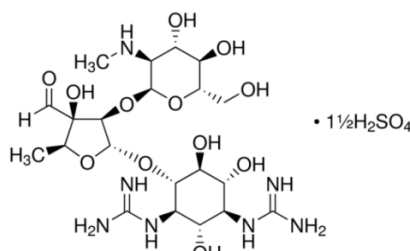
Впервые синтезированы и изучены супрамолекулярные комплексы глицирретиновой кислоты (ГЛК) с антибиотиком стрептомицином (СТ). Комплексы, синтезированные при различных мольных соотношениях «хозяин - ГЛК: гость - СТ» 1:1, 2:1 и 4:1, изучены как с использованием спектрофотометрии, так и методом масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением.



1, 1'
а) ГЛК (1)



б) ГК (1')



в) СТ (2)

С увеличением концентрации ГЛК с использованием спектрофотометрии зарегистрирован батохромный сдвиг максимума поглощения СТ (203 → 210 нм) и формирование дополнительного пика (260–273 нм) в спектре поглощения СТ, что указывает на образование супрамолекулярных комплексов различной стехиометрии глицирретиновой кислоты с антибиотиком стрептомицином.

С использованием масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением зарегистрированы сигналы гетерокомплексов nГЛК-СТ, содержащих ГЛК и СТ в соотношениях 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 6:1, 7:1, 8:1, 9:1, 10:1 и 11:1, соответственно. Показано, что с ростом концентрации ГЛК происходит укрупнение супрамолекулярных структур за счет увеличения количества молекул ГЛК в его составе.

В результате сравнения с данными, полученными ранее для глицирризиновой кислоты, установлено, что комплексообразующие свойства глицирретиновой кислоты в отношении антибиотика стрептомицина значительно выше, чем для гликозида – глицирризиновой кислоты.

Полученные данные могут быть использованы при разработке новой молекулярной формы антибактериального препарата на основе супрамолекулярных комплексов ГЛК и СТ.

Работа выполнена при финансовой поддержке внутреннего гранта Южного Федерального университета проект №. ВнГр-07/2017-04.

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

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

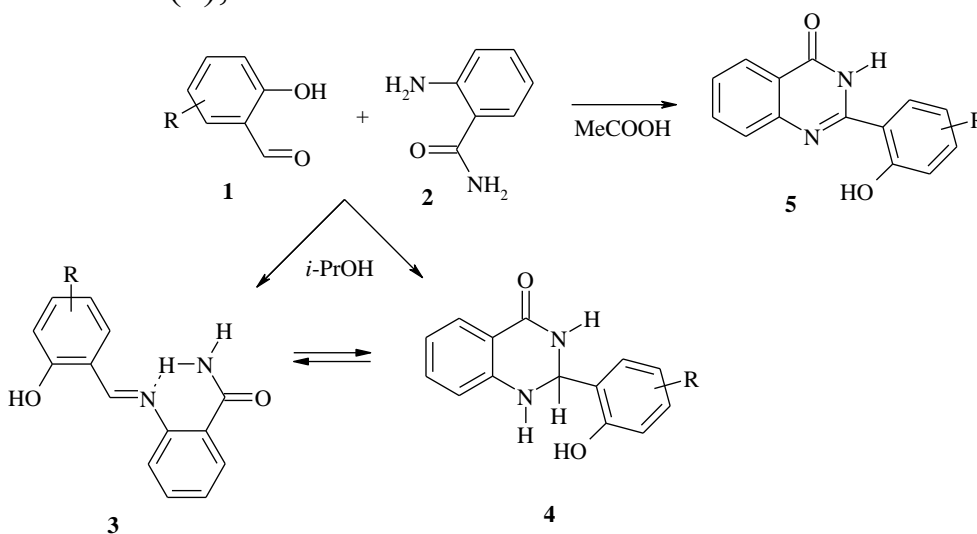
СТРОЕНИЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ *o*-ГИДРОКСИБЕНЗАЛЬДЕГИДОВ И АНТРАНИЛАМИДА

Г.С. Бородкин, И.Г. Бородкина, И.С. Васильченко,
А.В. Бичеров, С.Б. Зайченко, А.С. Бурлов

НИИ физической и органической химии ЮФУ, г. Ростов-на-Дону
nmr@ipoc.sfedu.ru

o-Гидроксиазометины, содержащие реакционноактивные группировки в иминном фрагменте, представляют несомненный интерес для современной координационной химии.

Нами, на основании данных спектроскопии гетероядерного двумерного ЯМР и квантовохимических расчетов, показано, что, в зависимости от природы заместителя в альдегидной компоненте и условий протекания реакции, продуктами взаимодействия *o*-гидроксибензальдегидов (**1**) с антраниламидом (**2**) могут являться: азометины (**3**), дигидрохинозолиноны (**4**) и хинозалиноны (**5**), как показано на схеме.



При этом азометины **3** имеют не классическое строение с образованием Н-связи азометинового азота с гидроксильным протоном, а структуру с Н-циклом, в который включен протон амидной группировки.

Работа выполнена в рамках реализации Базовой части госзадания в сфере научной деятельности (проект №4.5388.2017/БЧ) с использованием оборудования ЦКП «Молекулярная спектроскопия» Южного федерального университета.

РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ГЕТЕРОЯДЕРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ СТРОЕНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Г.С. Бородкин, И.Г. Бородкина, И.С. Васильченко, А.С. Бурлов
НИИ физической и органической химии ЮФУ, г. Ростов-на-Дону,
Россия
nmr@ipoc.sfedu.ru

Исследования направлены на расширение использования гетероядерной спектроскопии ЯМР для изучения поведения ионов металла в биологических системах. Разработаны ЯМР-спектральные тесты на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{15}N , s-, p-, d-металлов для установления способов металлосвязывания (донорные центры и таутомерные формы лигандных систем) в координационных соединениях.

На основе гетероядерной спектроскопии ЯМР (^1H , ^7Li , ^9Be , ^{13}C , ^{15}N , ^{27}Al , ^{67}Zn , ^{77}Se , ^{105}Pd , $^{111,113}\text{Cd}$, ^{125}Te , ^{195}Pt) с применением корреляционных методик (COSY, HSQC, HMBC, NOESY, EXSY и т.д.) изучены таутомерия лигатирующих соединений и способы локализации координационной связи (конкурентная координация) в металлохелатах и молекулярных комплексах.

Для изучения координационных металлокомплексов сосредоточимся на исследовании спектров ЯМР на ядрах ^{15}N являющихся чаще всего центрами координации металлов (например Zn, Cd и т.д.) Осуществление обнаружения ^{15}N ЯМР-методиками при естественном содержании изотопов ^{15}N возможно для решения разнообразного множества структурных проблем в органической химии.

Спектроскопия ^{15}N ЯМР применена для выяснения структуры природных соединений и синтетических продуктов, распределения электронов вокруг детектируемых ^{15}N в таких молекулах и последующих их реакций с другими молекулами и центральными атомами металлов в комплексах.

Работа выполнена в рамках реализации Базовой части госзадания в сфере научной деятельности (проект №4.5388.2017/БЧ) с использованием оборудования ЦКП «Молекулярная спектроскопия» Южного федерального университета.

СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ И АНТИМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ β -АМИНОВИНИЛФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ

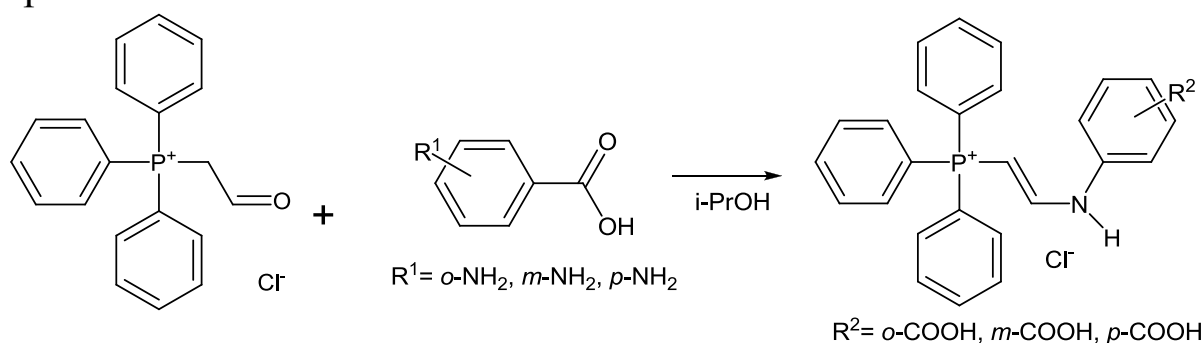
С.А. Бородкин¹, Л.Д. Попов¹, М. Milenkovic², А.А. Цатурян¹,
Ш.А. Маркарян³, И.Н. Щербаков¹

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

²Белградский университет, г. Белград, Сербия

³Ереванский государственный университет, г. Ереван, Армения

Галогениды трифенилфосфониевых солей обладают высокой биологической активностью. Обладая липофильными свойствами, они могут быть использованы для таргетированной доставки антиоксидантов или антираковых препаратов в митохондрии клеток. В настоящем исследовании получены новые N-арил β -аминовинилфосфониевые соли на основе ряда ароматических аминокислот.



Структура и свойства полученных соединений исследовались с помощью физико-химических методов: ЯМР ¹H, ¹³C, ИК-спектроскопии. По данным спектроскопии ЯМР полученные соединения существуют в E-конфигурации енаминной формы.

Противомикробную активность испытывали против 4 штаммов грамположительных, 4 штаммов грамотрицательных бактерий и одного штамма грибов. Наибольшую антимикробную активность проявила трифенилфосфониевая соль, содержащая COOH-группу в пара положении.

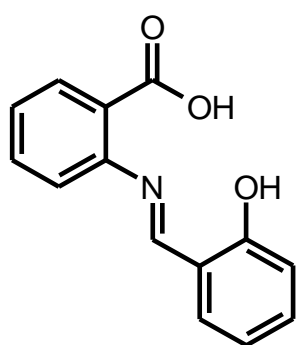
Работа выполнена при финансовой поддержке совместного научного проекта ВнГр-07/2017-35 международного конкурса ГКН МОН-РА-ЕГУ ЮФУ РФ 2016

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА И МАГНИЯ С АЗОМЕТИНОВЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ 3-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-4-ФОРМИЛ-5-ПИРАЗОЛОНА И ЕГО АНАЛОГОВ

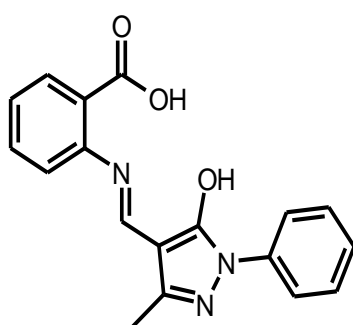
Е.В. Брага, А.Н. Гусев

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

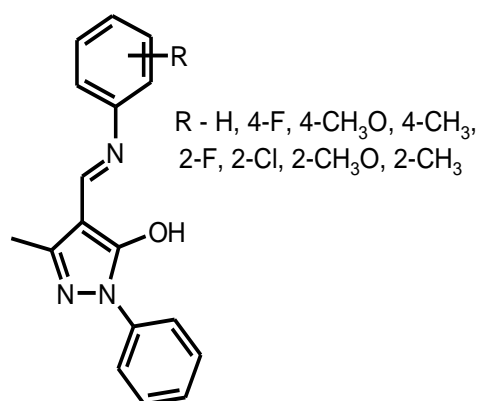
Координационные соединения цинка и магния, проявляющие люминесцентные свойства, привлекают внимание исследователей, так как могут быть использованы в качестве рабочих материалов для органических светодиодов и химических сенсоров. Хорошо изучены координационные соединения указанных металлов с азометинновыми производными салицилового альдегида. В докладе приведены результаты исследования строения и фотофизических свойств координационных соединений цинка и магния с азометинновыми производными 3-метил-1-фенил-4-формил-5-пиразолона и салицилового альдегида. Синтезированы два типа люминесцентных комплексов: гетеролигандные комплексы состава $M(L^{1-2}) \cdot B$ и гомолигандные комплексы $Zn(L^3)_2$, где: B – молекулы воды, 2,2-дипиридил или 1,10-фенантролин, а L^{1-3} – лиганды следующего строения:



H2L¹



H2L²



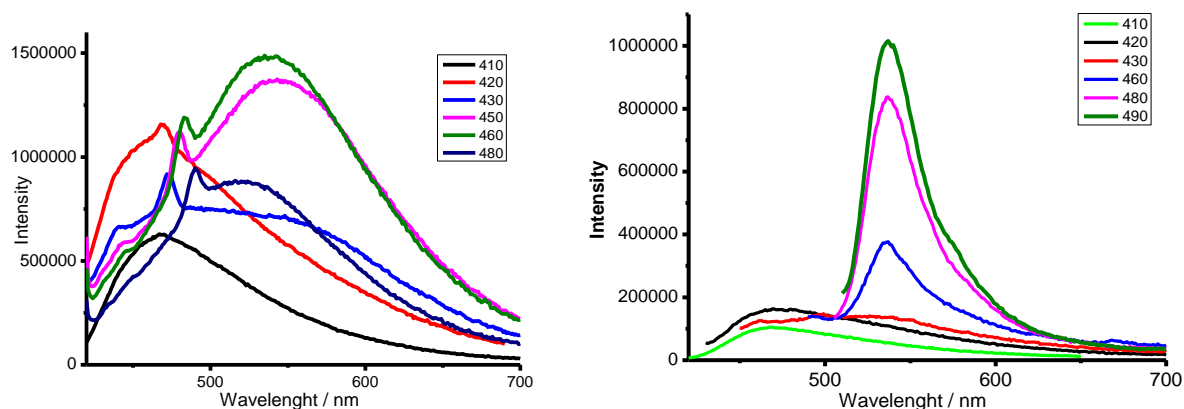
HL³

R - H, 4-F, 4-CH₃O, 4-CH₃,
2-F, 2-Cl, 2-CH₃O, 2-CH₃

Свойства соединений исследованы методами элементного и термогравиметрического анализа, ЯМР-, ИК-, УФ-спектроскопии. Молекулярное и кристаллическое строение комплексов установлено по данным РСА.

Установлено, что исследуемые комплексы проявляют интенсивную фотолюминесценцию в синей и зеленой областях спектра. Квантовый выход излучения твердых образцов изменяется в пределах 9–55%. Высокая эффективность люминесценции в сочетании с термической стабильностью позволяет рекомендовать соединения для создания электролюминесцентных устройств.

Исследованы спектры фотолюминесценции гомолигандных комплексов в растворителях различной полярности. Установлено, что максимум излучения смещается в зависимости от природы растворителя. Отмечено, что изменение длины волны возбуждения является критическим фактором, определяющим положение максимума излучения. Нарушение правила Каши для данных соединений проявляется в батохромном смещении (около 80–100 нм) максимума излучения при переходе возбуждения от УФ к видимой области (см. рисунок). Проанализированы возможные механизмы наблюдаемого явления.



Спектры фотолюминесценции гомолигандного комплекса (R - H) в ТГФ и хлороформе при различных длинах волн возбуждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-03-00386).

МОДЕЛИРОВАНИЕ МОНОСЛОЕВ ЛЕНГМЮРА НА ОСНОВЕ β -ДИКЕТОНОВ

В.Ю. Бузько^{1,2}, М.Е. Соколов¹

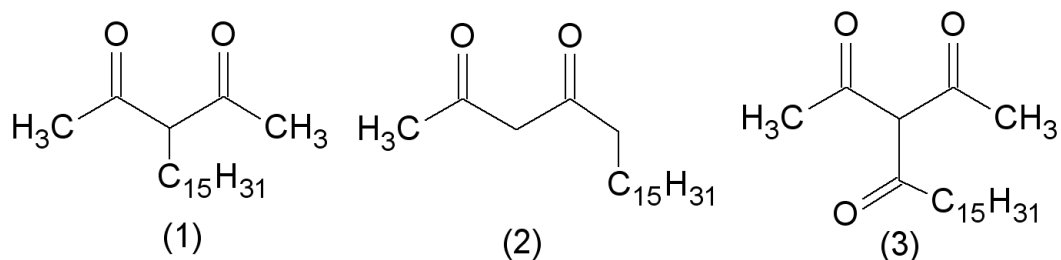
¹*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия*

²*РМЦ «Югтехинформ», г. Краснодар, Россия*

BuzkoNMR@mail.ru

Пленки Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) на основе β -дикетонных с длинными углеводородными заместителями ($C_n > 14$), а также их комплексных соединений с ионами лантаноидов(III) являются достаточно интересными объектами для исследований с точки зрения фундаментальной и прикладной науки. Это связано с возможностью использования подхода молекулярного дизайна β -дикетонных для формирования желаемых химических, фотофизических, электрохимических и др. свойств у таких пленок при разработке тонкопленочных хемосенсорных и электролюминесцентных устройств, а также устройств молекулярной электроники. Однако пленки Ленгмюра-Блоджетт на основе β -дикетонных с протяженными алифатическими заместителями и их комплексных соединений с ионами лантаноидов(III) до настоящего времени практически не изучались. Так как процесс комплексообразования β -дикетонных с ионами лантаноидов(III) сам по себе зависит от большого количества факторов, а при его протекании на границе раздела фаз (водная фаза / ПЛБ) он еще больше усложняется, для изучения подобных систем экспериментально требуется большое количество временных затрат. В связи с этим, привлечение к решению таких задач методов математического моделирования позволит значительно упростить и ускорить данные исследования.

Методом молекулярной механики (ММ+) на поверхности водной фазы нами было проведено моделирование структуры монослоев β -дикетонных на основе ацетилацетона, имеющих пентадецильный заместитель в α - и γ -положении (нонадекан-2,4-дион (1) и 3-пентадецил-2,4-пентандион (2) соответственно), а также трион (3-пальметоилпентан-2,4-дион (3)).



При моделировании нами рассматривались суперкластеры $(\text{L})_{25}(\text{H}_2\text{O})_n$, состоящие из 25 молекул соответствующего соединения (L) и переменного числа молекул воды водной фазы n ($n = 125, 150, 175, 250, 300, 400$). Молекулы соединения L располагались на подслое молекул воды разной площади, но постоянной толщины равной 8Å. Варьирование количества молекул воды в подслое при постоянной его толщине позволило смоделировать эффекты сжатия молекулярной пленки.

Анализ полученных данных показал, что с уменьшением площади водного подслоя степень взаимной структурной организации молекул β -дикетонных в монослое непрерывно возрастает. Рассчитанные предельные площади поверхности изученных соединений в монослое на поверхности водной фазы составляют $26 \pm 1 \text{ \AA}^2/\text{молекулу}$ для соединения (1), $24 \pm 1 \text{ \AA}^2/\text{молекулу}$ для соединения (2), $26 \pm 1 \text{ \AA}^2/\text{молекулу}$ для соединения (3). Энергетика образования монослоя Ленгмюра на основе изученных соединений в расчете на одну структурную единицу дикетона составляет $-148,7 \text{ кДж/моль}$ для (1), $-80,8 \text{ кДж/моль}$ для (2) и $-114,7 \text{ кДж/моль}$ для соединения (3). Рассчитанные величины предельного поверхностного давления позволяют сделать вывод, что наибольшие характеристики сжатия (12–14 мН/м) достигаются для обоих изученных дикетонных. Изученный трикетон, как показало дальнейшее моделирование монослоев его комплексов с акваионом $\text{La}(\text{III})$, обладает недостаточной длиной гидрофобного пентадецильного заместителя для образования устойчивых монослоев и соответствующих пленок Ленгмюра-Блоджетт.

Работа выполнена в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России 16.5903.2017/8.9

НОВЫЕ АЗОМЕТИНЫ НА ОСНОВЕ СПИРОПИРАНА РЯДА 3,3-ДИМЕТИЛ-[2Н-1-БЕНЗОПИРАН-2,1-[2]- ОКСАИНДАНА]: КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

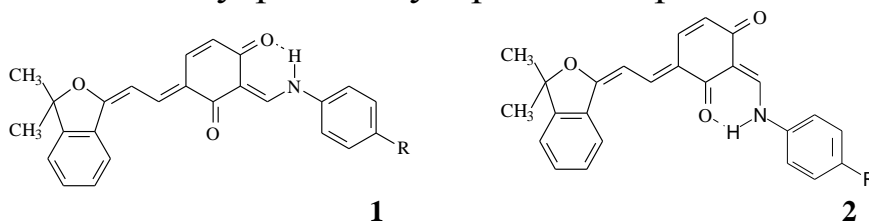
А.О. Буланов, Ю.П. Туполова, И.Н. Щербаков

*Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
bob_1999@mail.ru*

Производные спиропиранов, содержащие хелтофорные заместители, могут образовывать комплексные соединения с ионами d- и f-металлов как с различным составом, так и строением координационного узла, что открывает широкие возможности направленного поиска соединений и гибридных материалов с фотопереключаемыми спектральными, магнитными и прочими свойствами.

Нами были получены новые азометины на основе 3-диметил-7-гидрокси-8-формил-[2Н-1-бензопиран-2,1-[2]-оксаиндана] и замещенного анилина.

По данным ^1H ЯМР-спектроскопии полученные азометины существуют в мерацианиновой форме в виде изомеров **1** и **2**, которым мы приписали структуру плоских енаминокетонов, стабилизированных внутримолекулярной водородной связью.



Оптимизация геометрии новых азометинов методами квантовохимического моделирования позволила определить наиболее энергетически выгодные изомеры.

Проведено исследование реакции комплексообразования новых азометинов в растворе в присутствии ионов d- и f-металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Южного федерального университета (грант № ВнГр-07/2017-29).

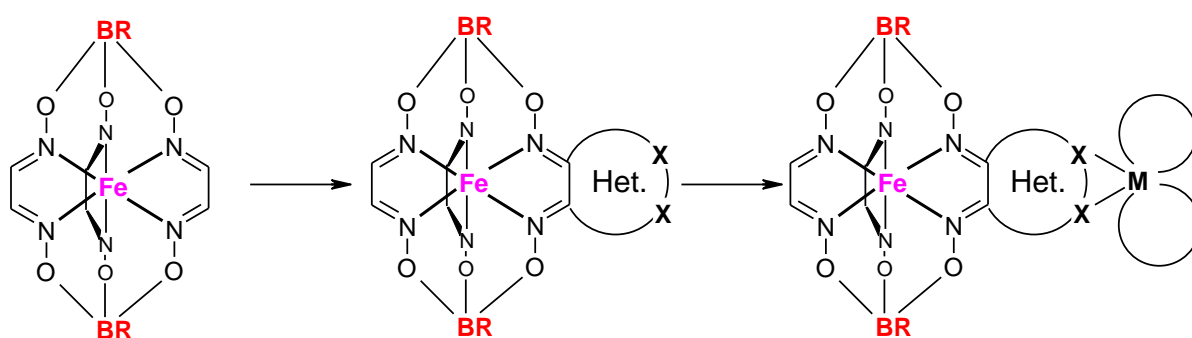
КЛАТРОХЕЛАТЫ С АННЕЛИРОВАННЫМИ ГЕТЕРОЦИКЛАМИ КАК ЛИГАНДЫ – СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ

А.Б. Бурдуков

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

Бор-сшитые трис-диоксиматные клеточные комплексы (клатрохелаты) железа, кобальта и рутения представляют собой специфический класс координационных соединений, сочетающих значительную химическую устойчивость с возможностью направленной апикальной или реберной модификации. Это позволяет варьировать физико-химические свойства комплексов, например, электронные спектры, металл/лиганд-центрированные электрохимические процессы, способность выступать в качестве лигандов по отношению к другим металлам, бистабильность и др.

Нами были разработаны подходы к дизайну клатрохелатов с аннелированными редокс-активными гетероциклами, способными координировать гетерометаллы, и получены комплексы на их основе. В лекции будут освещены как синтетические аспекты, так и спектральные и электрохимические свойства полученных соединений.



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

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ФОТО- И ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА БИС(2-ФЕНИЛПИРИДИНАТО-N,C^{2'}')[2-(2'-ТОЗИЛАМИНОФЕНИЛ)БЕНЗОКСАЗОЛАТО-N,N']ИРИДИЯ(III)

*А.С. Бурлов¹, Ю.В. Кощненко¹, В.Г. Власенко², Е.И. Мальцев³,
А.В. Ванников³, Д.А. Лыпенко³, А.В. Дмитриев³,
С.И. Левченко⁴, Н.И. Макарова¹*

¹НИИ физической и органической химии ЮФУ, г. Ростов-на-Дону, Россия

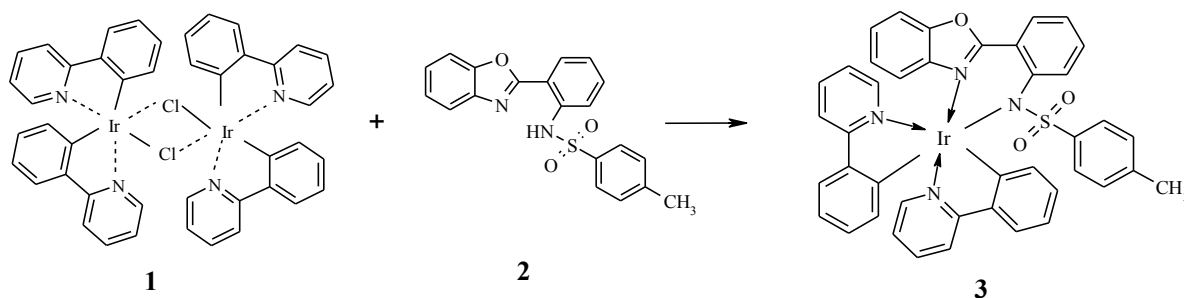
²НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону, Россия

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

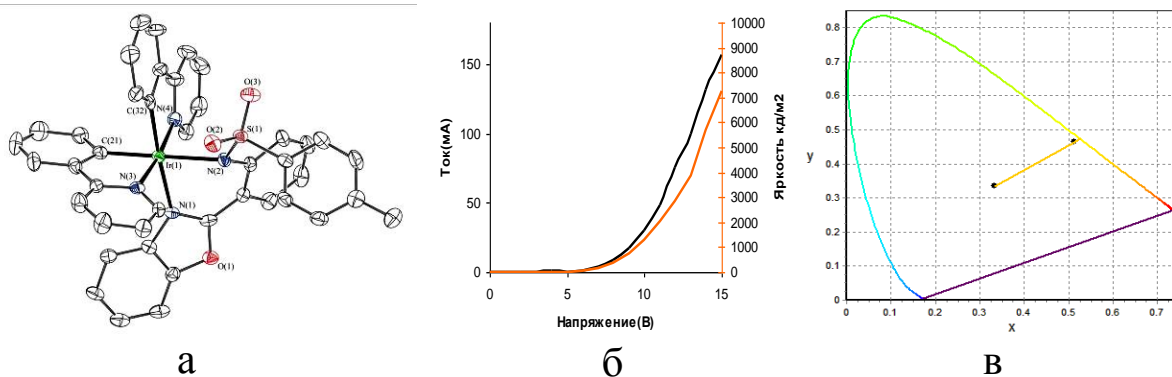
⁴Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия
anatoly.burlov@yandex.ru

Большой интерес к циклометаллированным комплексам иридия(III) с органическими лигандами обусловлен их высокими фото- (ФЛ) и электролюминесцентными (ЭЛ) характеристиками и они являются весьма востребованными для создания высокоэффективных источников света (OLED).

В настоящей работе в результате реакции тетракис(2-фенилпиридинато-N,C^{2'}')(μ-дихлор)диридия(III) (**1**) с 2-(2'-тозиламинофенил)бензоксазолом (**2**) впервые получен новый хелатный комплекс- бис(2-фенилпиридинато-N,C^{2'}')[2-(2'-тозиламинофенил)бензоксазолато-N,N']иридия(III) (**3**).



Строение комплекса иридия установлено методами ИК-, ¹H ЯМР-спектроскопии, квантовой химии и РСА (см. рисунок а). По данным РСА координационный полиэдр атома Ir в комплексе **3** – искаженный октаэдр, образованный атомами С и N двух 2-фенилпиридиновых (ppy) лигандов и атомами N 2-(2-N-тозиламинофенил)-бензоксазольного (ТАРВО) лиганда.



Структура комплекса иридия (а), вольт-яркостные характеристики (б) и координаты цветности CIE ЭЛУ (в).

Изучены электронные спектры поглощения (ЭСП) и спектры ФЛ комплекса. ЭСП: 405, 440, 475 нм (поглощение, ДМСО), ФЛ: 591 нм (ДМСО, $\lambda_{\text{возб.}} = 590$ нм). Интерпретация ЭСП проведена на основе квантовохимических расчетов в приближении TD-DFT. Согласно расчетам, длинноволновой полосе ЭСП (453 нм) соответствует $S_0 \rightarrow S_1$ электронный переход $[5d(\text{Ir}) + \pi(\text{ppy}) + \pi(\text{TAPBO}) \rightarrow \pi^*(\text{TAPBO})]$, который можно отнести к смешанным переходам лиганд-лиганд ($^1\text{LLCT}$ и $^1\text{ILCT}$) $\pi-\pi^*$ и металл-лиганд $^1\text{MLCT}$ переносам заряда. Полоса поглощения около 440 нм определяется электронными переходами $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}+1$ $[5d(\text{Ir}) + \pi(\text{ppy}) + \pi(\text{TAPBO}) \rightarrow \pi^*(\text{ppy})]$, и имеет смешанный $^1\text{LLCT}$, $^1\text{ILCT}$, $^1\text{MLCT}$ характер. Электронные переходы, имеющие характер $^1\text{LLCT}$, $^1\text{ILCT}$, $^1\text{MLCT}$, ответственны за проявление последующих полос при 405, 364, 342 нм в UV-vis спектре.

На основе комплекса иридия **3** изготовлен лабораторный образец OLED-устройства со структурой ITO/CuPc/2-TNATA/TAPC/комплекс иридия **3**:CBP/BCP/Bphen/LiF/Al. OLED обладал следующими параметрами: яркость 7500 кд/м² достигается при напряжении 15 В и токе 120 мА (см. рисунок б). ЭЛУ излучает в желтой области спектра с максимумом ЭЛ около 630 нм. Координаты цветности CIE для ЭЛУ $x=0,513$, $y=0,465$ (см. рисунок в).

Работа выполнена в рамках реализации Базовой части госзадания в сфере научной деятельности (проект 4.5388.2017/БЧ).

СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БИС{1-ФЕНИЛ-3-МЕТИЛ-4-[(3-ХИНОЛИЛ) ИМИНОМЕТИЛ]ПИРАЗОЛ-5-ОЛАТО}-ЦИНКА(II)

*А.С. Бурлов¹, В.Г. Власенко², Е.И. Мальцев³, А.В. Ванников³,
А.В. Дмитриев³, Д.А. Лыпенко³, А.И. Ураев¹, Я.В. Зубавичус⁴,
В.Н. Хрусталева⁴, Д.А. Гарновский⁵*

¹НИИ физической и органической химии ЮФУ,
г. Ростов-на-Дону, Россия,

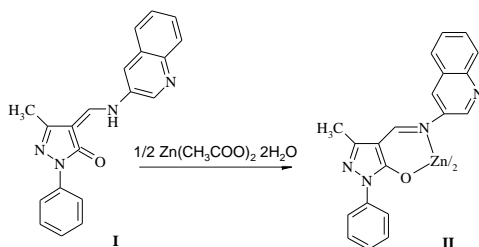
²НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону, Россия

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

⁴НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, Россия

⁵Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия
anatoly.burlov@yandex.ru

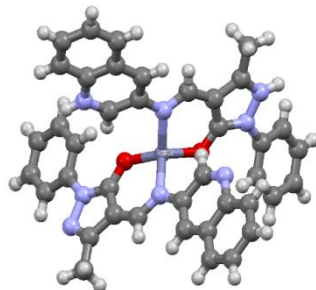
В продолжение работ по поиску новых ФЛ и ЭЛ материалов, подходящих для создания эффективных OLED устройств, получен методами химического (ХС) и электрохимического синтезов (ЭС) новый комплекс цинка **II** на основе аминометиленовых производных 1-фенил-3-метил-4-формилпиразол-5-она с 3-аминохинолином **I**.



В ИК-спектре **I** проявлялись интенсивные полосы поглощения $\nu(\text{C}=\text{O})$ при 1664 см^{-1} и $\nu(\text{NH})$ при 1627 см^{-1} . В ^1H ЯМР спектре **I**, снятом в DMSO-d_6 наблюдаются дублетные сигналы СН групп аминометиленового фрагмента СН–NH при 8,45 м.д. и уширенный синглетный сигнал NH – групп при 11,46 м.д., что характерно для кетонаминной формы **I**.

Согласно результатам элементного анализа комплекс цинка **II** имеет состав ML_2 . В ИК-спектре **II** исчезают полосы поглощения деформационных колебаний $\nu(\text{C}=\text{O})$ и $\nu(\text{NH})$, и появляются интенсивные полосы поглощения $\nu(\text{CH}=\text{N})$ при $1608\text{--}1609 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует об образовании хелатных

структур, в которых лиганды **I** выступают в азометиновой форме. Подтверждением этому является и анализ ^1H ЯМР-спектра **II**, в котором по сравнению с азометином **I** исчезает сигнал NH протонов при 11,46–11,52 м.д. и появляется сигнал протонов группы $\text{CH}=\text{N}$ при 8,49 м.д.



Молекулярная структура комплекса цинка **II**

Молекулярная структура **II** установлена методом РСА. Ион Zn^{2+} тетрагонально координирован двумя лигандами (см. рисунок). Диэдральный угол между двумя лигандными плоскостями около $84,9^\circ$ указывает на небольшое искажение от идеальной тетраэдрической геометрии координационного узла. Углы N-Zn-N $118,18^\circ$ и O-Zn-O $118,03^\circ$ также типичны для тетраэдрической геометрии. Длины связей Zn-O 1,906(2), 1,963(2) Å, Zn-N – 1,955(3), 2,041(3) Å, характерны для хелатов цинка с азометиновыми лигандами.

В электронных спектрах поглощения азометина **I** в растворе ДМФА наблюдается длинноволновая полоса поглощения при 354 нм, которая в спектре комплекса **II** претерпевает батохромный сдвиг до 360 нм. Азометины **I** люминесцируют очень слабо, в растворе ДМФА $\lambda_{\text{фл}} = 454, 534$ нм с квантовым выходом $\phi = 0,002$. Комплекс цинка излучает с $\lambda_{\text{фл}} = 480$ нм.

Изготовлено OLED-устройство со структурой ИТО/CuPc/2-TNATA/spiro-TPD/комплекс **II**/BCP/Bphen/LiF/Al. Полученный OLED имел яркость более 800 кд/м^2 при напряжении 10 В и световую эффективность 0,5 лм/Вт. Максимум $\lambda_{\text{эл}} = 582$ нм (зеленовато-жёлтый цвет) с координатами цветности (0,452; 0,475).

Работа выполнена в рамках реализации Базовой части госзадания в сфере научной деятельности (проект 4.5388.2017/БЧ).

НОВЫЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ Yb(III) С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ ПО ДАННЫМ РСА, ИК, ЭПР И МАГНИТОХИМИИ

*П.Н. Васильев, А.В. Гавриков, Н.Н.Ефимов, А.Б. Илюхин,
В.В. Минин, Ж.В. Доброхотова*

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

В настоящее время гетерометаллические 3d-4f координационные соединения можно с уверенностью назвать одной из наиболее широко исследуемых групп координационных соединений, благодаря проявлению ими интересных, зачастую уникальных свойств, в частности, магнитных [1], люминесцентных [2] и т.д. Поэтому необходимость всесторонней, комплексной характеристики каждого подобного соединения представляется очевидной.

По методике, разработанной в нашей лаборатории, были синтезированы новые ионные комплексы $[M(\text{phen})_3][\text{Yb}(\text{NO}_3)_5]$ ($M = \text{Co}^{2+}$ (1), Ni^{2+} (2), Zn^{2+} (3)). Полученные соединения охарактеризованы РСА и РФА.

Для подтверждения характера координации лигандов – молекул фенантролина и нитрат-ионов – в комплексах нами был использован метод ИК-спектроскопии. Анализ наиболее характеристических областей полученных спектров подтверждает данные РСА и свидетельствует о том, что молекулы phen и NO_3^- являются бидентатными хелатными лигандами.

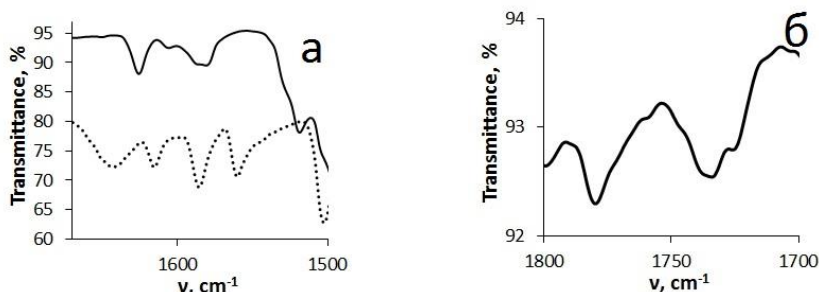


Рис. 1. ИК-спектр комплекса **1** (сплошная линия) и 1,10 – фенантролина (пунктирная линия) в области 1760–1500 cm^{-1} (а); ИК-спектр комплекса **1** в области 1800–1700 cm^{-1} (б).

Для всех полученных ионных комплексов **1–3** по результатам исследования магнитного поведения в динамическом (ас) режиме показано наличие свойств, характерных для ионных магнитов (SIM). Были определены важнейшие характеристики релаксационного процесса: величины эффективных энергетических барьеров $\Delta E_{\text{eff}}/k_B$ и наискорейших времен релаксации τ_0 .

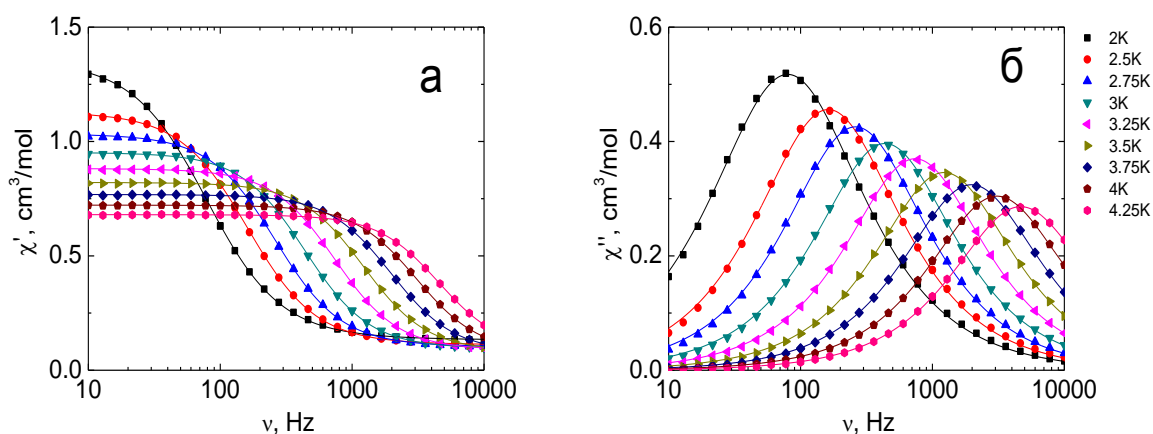


Рис. 2. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) компонент динамической магнитной восприимчивости для комплекса **1** в постоянном поле $H_{DC}=1000$ Oe.

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

1. Efimov N.N., Koroteev P.S., Gavrikov A.V., Ilyukhin A.B., Dobrokhotova Zh.V., Novotortsev V.M.. Magnetic behavior of carboxylate and diketonate lanthanide complexes containing stable organometallic moieties in the core-forming ligand // Magnetochemistry. 2016., V. 2., P. 38–53.

2. Cheng J.-W., Zhang J., Zheng Sh.-T., Yang G.-Yu. Linking two distinct layered networks of nanosized $\{Ln(18)\}$ and $\{Cu-24\}$ wheels through isonicotinate ligands // Chem. Eur. J. 2008., V. 14., P. 88–97.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ (Pd, Rh, Pt) В АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

*Д.Б. Васильченко, С.В. Ткачев, С.Н. Воробьева,
А.В. Беляев, С.В. Коренев*

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

Азотнокислые растворы гидроксидов платины(IV) и родия(III), а также металлического палладия (далее АКР) нашли применение в качестве удобных предшественников для приготовления гетерогенных катализаторов. В отличие от традиционно применяющихся хлорокомплексов платиновых металлов такие стартовые реагенты не содержат галогенид-ионов, пагубно влияющих на активность и коррозионную стабильность получаемых катализаторов. В настоящее время, сведения о формах существования платиновых металлов в АКР носят фрагментарный и зачастую противоречивый характер.

В данной работе при помощи ряда спектральных методов (спектроскопия ЯМР на ядрах лигандов и центрального атома, КР- и УФ-Вид спектроскопия) установлен состав комплексных форм в АКР палладия, платины и родия, изучена их динамика во времени при различных условиях. Показано, что в АКР, достигших равновесия, родий и палладий распределены по серии моноядерных акванитратных комплексов $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_{4-n}(\text{NO}_3)_n]^{2-n}$ и $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{NO}_3)_n]^{3-n}$, а платина, наряду с моноядерными комплексами $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{NO}_3)_n]^{4-n}$, образует ряд полиядерных аквагидроксонитратных комплексов с мостиковыми гидроксолигандами и числом ядер, достигающим 7. Среднее число координированных к ионам металлов нитрато-лигандов во всех трех системах закономерно увеличивается с повышением концентрации азотной кислоты.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект 16-03-00549.

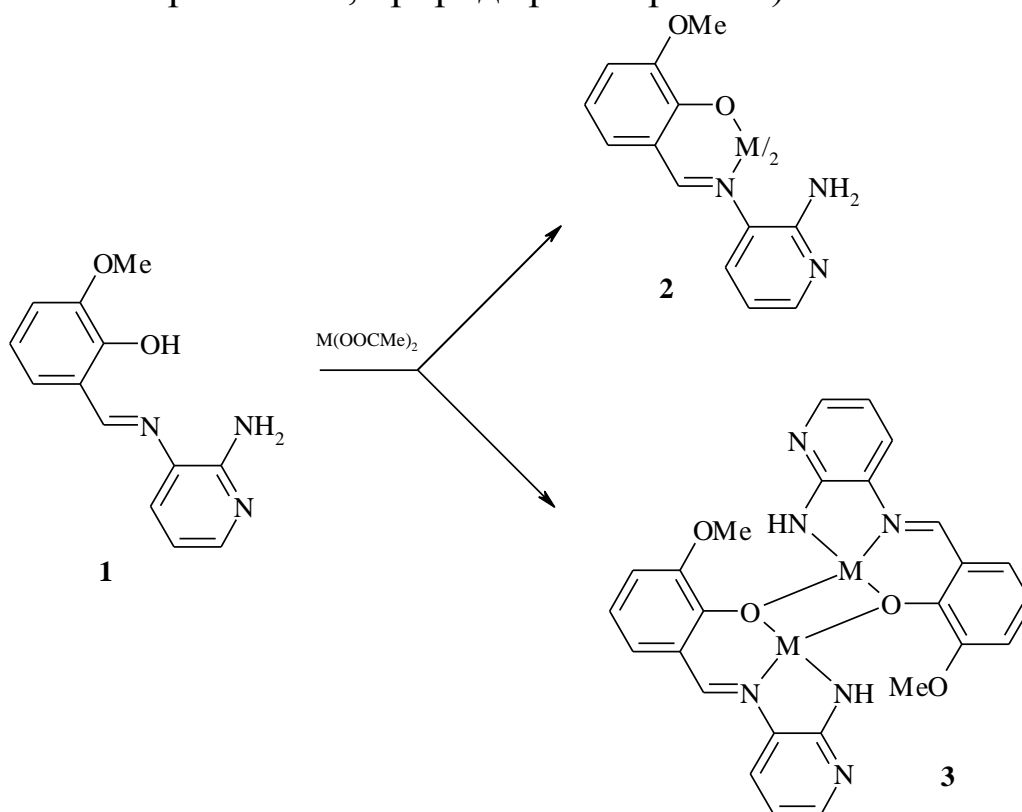
КООРДИНАЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ 2,3-ДИАМИНОПИРИДИНА

*И.С. Васильченко, А.В. Бичеров, С.Б. Зайченко, И.Г. Бородкина,
Г.С. Бородкин, А.С. Бурлов*

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

vas@ipoc.sfedu.ru

Исследование взаимодействия *o*-гидроксиазометинов 2,3-диаминопиридина с ионами металлов сводится к получению хелатов *Salen*-типа. Нами показано, что 3-(3-метоксисалицилиденимино)-2-аминопиридин (**1**) реагирует с ацетатами двухвалентных металлов с образованием моно- (**2**) или биядерных (**3**) металлокомплексов в зависимости от природы металла и условий проведения реакции (стехиометрическое соотношение реагентов, природа растворителя).



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства образования и науки (проект №4.5821.2017/БЧ) с использованием оборудования ЦКП «Молекулярная спектроскопия» Южного федерального университета.

РОЛЬ КООРДИНАЦИОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ГОМОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ С УЧАСТИЕМ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ФТАЛОЦИНИАНОВ

*А.С. Вашурин, А.А. Филиппова, А.А. Чернова, И.А. Кузьмин,
Ю.А. Черепова, С.А. Знойко, О.А. Голубчиков*

*Ивановский государственный химико-технологический
университет, г. Иваново, Россия
asvashurin@mail.ru*

Жидкофазное окисление меркаптанов и олефинов в присутствии фталоцианиновых катализаторов протекает через образование промежуточного тройного комплекса субстрат – макроцикл – окислитель. Ранее нами было установлено, что процесс отрыва радикальной формы субстрата от этого комплекса лимитирует процесс.

В настоящей работе спектральными методами изучены процессы координации различных серосодержащих субстратов в условиях протекания каталитического процесса. Спектральное исследование широкого ряда сульфокислот фталоцианината кобальта показало, что электронные и стерические эффекты периферических заместителей оказывают существенное влияние на агрегационные равновесия в водных средах. Образование агрегатов закрывает координационный центр макроцикла для доступа субстрата и приводит к конкурирующему взаимодействию на периферии. С применением методов ЭСП, ИК- и ЯМР-спектроскопии удалось показать наличие конкурентного взаимодействия субстрата с растворителем в тройном комплексе. Установлено, что для макроциклов, имеющих структурное напряжение координация субстрата и окислителя протекает по одну сторону.

Показан ряд каталитической активности сульфокислот фталоцианината кобальта при окислении 2-меркаптоэтанола в водно-щелочных среда.

Работа выполнена при финансовой поддержке – гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (МК-161.2017.3) и частичной поддержке РФФИ (Бел_а 16-53-00100).

СТРУКТУРНЫЕ ЕДИНИЦЫ ИОНОВ Ce(III) В РАСПЛАВЛЕННЫХ СМЕСЯХ CeF₃-MF (M=Li,Na,K,Cs)

А.О. Вершинин, А.С. Пайвин, А.А. Хохряков

Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

Skynet_online@inbox.ru

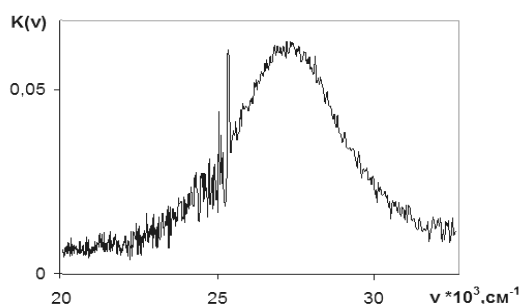
В работе [1] показано, что вторая координационная сфера комплексных группировок существенно влияет на симметрию первой. Скачкообразное изменение спектральных характеристик ионов Ce(III) при переходе от расплавов LiF, NaF к KF, CsF позволило предположить образование в этих расплавах следующих комплексных группировок [CeF₆]M_{n-1} (M=K,Cs), [CeF₆]M_n (M=Li, Na), где значение n не было определено.

Вместе с тем хорошо известно, что в расплавленной эвтектике NaF-CsF комплексные группировки CeF₆ образуют правильный октаэдр. Действительно, электронный спектр поглощения описывается правильной гауссовской формой и не претерпевает расщеплений, в отличие от расплавленных фторидов щелочных металлов – MF (см. рисунок). Аналогичные спектры наблюдаются в кристаллах типа эльпасолита: Rb₂NaYF₆, Rb₂NaCeF₆ [2,3].

Сохранение октаэдрической симметрии группировок CeF₆³⁻ в расплавленной эвтектике NaF-CsF возможно, если катионы натрия и цезия расположены на продолжении элементов симметрии группы октаэдра. Этот факт позволяет оценить вторую координационную сферу ионов Ce(III) во фторидных расплавах, которая в эльпасолитах равна 14. На продолжении осей симметрии высшего порядка расположены наименьшие катионы, т.е. шесть катионов Na⁺, оставшиеся 8 катионов – это катионы цезия. Т.е. комплексные группировки ионов Ce(III) имеют следующий вид: [CeF₆]Na₆Cs₈. Центр тяжести расщепленных полос поглощения ионов Ce(III) в расплавах LiF, NaF близки с его расположением в эвтектическом расплаве NaF-CsF. Этот центр тяжести скачкообразно меняется при переходе к расплавам KF, CsF. Эти экспериментальные результаты позволяют сделать оценку координационных характеристик ионов Ce(III) в расплавленных фторидах щелочных металлов. В ряду расплавов LiF→NaF→KF→CsF структурные единицы ионов Ce(III) будут

иметь следующий состав: $[[\text{CeF}_6]\text{Li}_{14}] \rightarrow [[\text{CeF}_6]\text{Na}_{14}] \rightarrow [[\text{CeF}_6]\text{K}_{13}] \rightarrow [[\text{CeF}_6]\text{Cs}_{13}]$ – ряд 1. Устойчивость и прочность этих комплексных группировок в этом ряду обеспечивается межкатионными взаимодействиями с участием катионов среды. Более высокая поляризуемость ионов цезия обеспечивает более высокую величину энергии взаимодействия.

Без учета катионов среды внутрисферное взаимодействие в группировках CeF_6 приводит к следующей последовательности увеличения степени ковалентности связи $\text{LiF} \rightarrow \text{NaF} \rightarrow \text{CsF} \rightarrow \text{KF}$ – ряд 2. Таким образом, в расплавленных фторидах щелочных металлов с участием ионов РЗЭ реализуется структура среднего порядка, представленная рядом 1, которую необходимо учитывать при объяснении физико-химических и электрохимических свойств расплавов.



Электронный спектр поглощения системы NaF-CeF_3
 $[\text{CeF}_3] = 0,7$ мол.%, $T = 1173$ К

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМЕТ УрО РАН по теме № 0396-2015-0077 с использованием оборудования ЦКП «Урал-М».

1. Хохряков А.А., Пайвин А.С., Вершинин А.О., Лизин А.А., Осипенко А.Г. Электронные спектры ионов Ce(III) и Pr(III) в расплавленных фторидах щелочных металлов // *Расплавы*. 2017., V. 3., С. 31–34.

2. Барбанель Ю.А., Душин Р.Б., Михайлова Н.К., Чудновская Г.П. Электронное строение октаэдрических комплексов f-элементов в кристаллах CsNaLnCl_6 и CsNaAnCl_6 // *Радиохимия*. 1979. Т. 21., № 5., С. 706–712.

3. Brian F.A. etc. Impact of ion-host interaction on the 5d-to-4f spectra of lanthanide rare-earth metal ions II. Ce-doped elpasolite // *Phys. Rev. B*. 1986., V. 34., № 10., P. 6647–6655

СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ КЛАТРОХЕЛАТОВ ЖЕЛЕЗА(II) – НОВЫЕ ДАННЫЕ

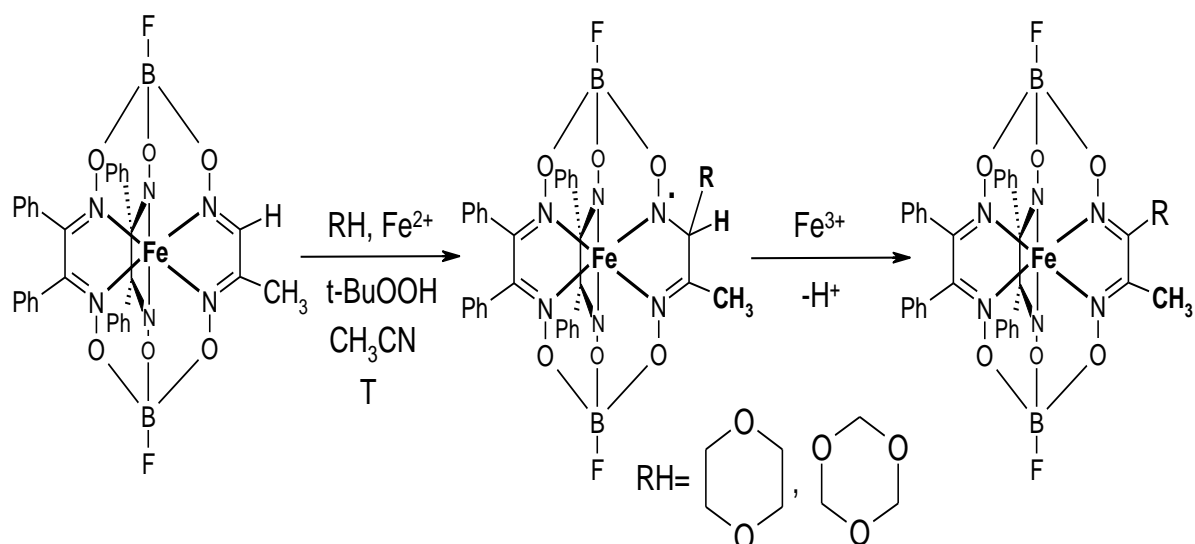
М.А. Вершинин¹, А.Б. Бурдуков¹, И.В. Ельцов²

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

²Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск,
Россия

mvershinin@ngs.ru

Бор-сшитые трис-диоксиматные клатрохелаты железа(II) относятся к классу клеточных комплексов, обладающих широким спектром перспективных физико-химических свойств [1]. Благодаря значительной стабильности клеточного каркаса, образуемого лигандом вокруг центрального атома, возможна модификация клатрохелатных комплексов целым набором различных реакций, в том числе и свободно-радикальных. Ранее нами были представлены результаты исследований реакций с такими реакционно-способными частицами как метильные и этильные радикалы [2,3]. В данном сообщении речь пойдет о введении в диоксиматный каркас лиганда более сложных заместителей, таких как фрагменты простых эфиров и ацеталей [4].



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

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ - гранты №16-03-00408 и 16-03-00929.

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

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

3. Burdukov A.B., Vershinin M.A., Pervukhina N.V., Eltsov I.V. and Voloshin Y.Z. Reactivity of coordinated β -dioximate ribbed fragments of the iron(II) clathrochelate framework in the system DMSO–H₂O–Fe(II)–H₂O₂ // Current Inorganic Chemistry. 2015., V. 5., P. 71–76.

4. Бурдуков А.Б., Вершинин М.А., Первухина Н.В., Куратьева Н.В., Ельцов И.В., Белов А.С., Волошин Я.З., Нефедов А.А. Применение реакции Миниши для модификации трис-диоксиматных клатрохелатов металлов: свободно-радикальное замещение в глиоксиматном фрагменте клетки, инкапсулирующей железо(II) // Макрогетероциклы. 2016., Т. 9, № 4., С. 413–417.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСА БЕРИЛЛИЯ С ПИРИДИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ

*Н.И. Викрищук¹, Л.Д. Попов¹, А.Д. Белдовская²,
И.Е. Михайлов^{2,3}, Ю.В. Ревинский²*

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

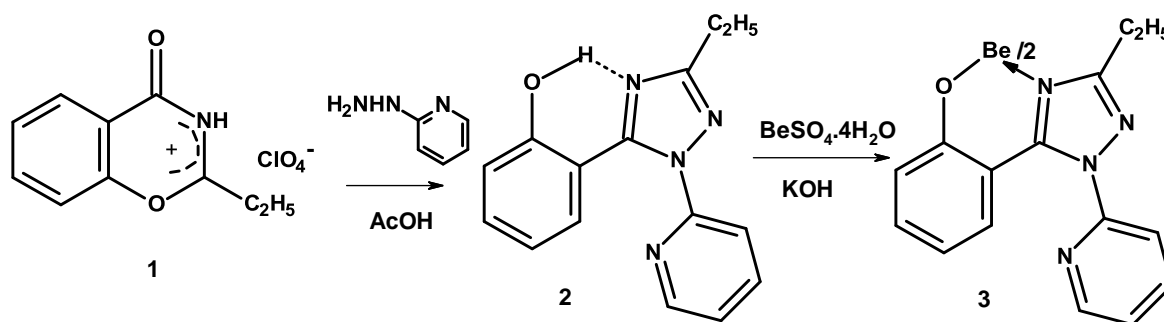
²Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия

³НИИ физической и органической химии ЮФУ,

г. Ростов-на-Дону, Россия

natvi2004@mail.ru

Соединения, включающие 1,2,4-триазольный фрагмент, проявляют не только разнообразную биологическую активность (антимикробную, антигрибковую, противотуберкулезную, противовоспалительную), но и высокую комплексообразующую способность, а также интересные спектрально-люминесцентные свойства. Ранее нами были синтезированы и исследованы арил(гетарил)производные *o*-гидроксифенилзамещенных 1,2,4-триазолов [1,2]. Целью данной работы стало получение и изучение свойств ранее неизвестных пиридил-1,2,4-триазолов. Синтез целевых продуктов был осуществлен по следующей схеме:



В ИК-спектре металлокомплекса **3** в области 1627–1589 и 1549–1481 см⁻¹ проявляется группа полос средней интенсивности, относящаяся к колебаниям связей C=N и C=C гетероциклических и ароматических колец. Причем наблюдается существенный сдвиг полосы связи C=N (1609 см⁻¹) в металлокомплексе **3**, участвующей в комплексообразовании, на 18 см⁻¹ в слабое поле по сравнению с соответствующей полосой в лиганде **2** (1627 см⁻¹), в то время как полосы колебаний связей

C=N, не входящих в хелатный узел, практически не меняют своих значений. В спектре ЯМР ^1H все ароматические протоны в соединениях **2** и **3** проявляются отдельными сигналами в области 8,73–6,36 м.д., при этом в случае комплексообразования сигналы ароматических протонов фенольной группы сдвигаются в слабое поле, а сигналы протонов пиридинового заместителя – в сильное поле. Еще сильнее комплексообразование сказывается на положении и виде сигналов протонов этильной группы. В спектре лиганда **2** они проявляются в виде квартета (2,85 м.д., 2H, CH_2 , J 7,4 Гц) и триплета (1,39 м.д. 3H, CH_3 , J 7,4 Гц), а в бериллиевом комплексе **3** они сдвигаются в сильное поле на 0,47 и 0,36 м.д. соответственно, причем сигнал CH_2 -группы принимает вид симметричного мультиплета с J 7,4 Гц, в то время как сигнал метильного заместителя остается триплетом с той же константой спин-спинового взаимодействия. Такой вид сигнала метиленовой группы в комплексе **3**, очевидно, обусловлен его жесткой структурой и отсутствием в нем элементов симметрии, что приводит к магнитной неэквивалентности протонов CH_2 -фрагмента. При этом жесткая конфигурация бериллиевого комплекса **3** препятствует безызлучательной дезактивации его возбужденного состояния, и он интенсивно люминесцирует (ϕ 0,56–0,64) в фиолетовой области видимого спектра, что позволяет отнести его к эффективным металлокомплексным люминофорам.

Работа выполнена при финансовой поддержке внутреннего гранта ЮФУ - ВнГр-07/2017- 11.

1. Шашева Е.Ю., Викрищук Н.И., Попов Л.Д., Минкин В.И., Клецкий М.Е., Антипин М.Ю., Викрищук А.Д., Михайлов И.Е. // Синтез и свойства замещенных 3-(2-гидроксифенил)-N-цианометил-1,2,4-триазолов // ЖОрХ. 2010., Т. 46., В. 7., С. 1080–1085.

2. Викрищук А.Д., Попов Л.Д., Викрищук Н.И., Морозов П.Г., Михайлов И.Е. Синтез 5-орто-гидроксифенил-1-бензтиазолил-1,2,4-триазолов // ЖОХ. 2011., Т. 81., В. 1., С. 135–137.

КОМПЛЕКСЫ Cu(I) И Zn(II) С ПРОИЗВОДНЫМИ ПИРИМИДИНА И ФОСФИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

*К.А. Виноградова¹, А.С. Берёзин¹, В.П. Кривопапов²,
Е.Б. Николаенкова², Д.Ю. Наумов¹, Н.В. Первухина¹,
В.Ф. Плюснин³, А.С. Купряков³, М.И. Рахманова¹, М.Б. Бушуев¹*

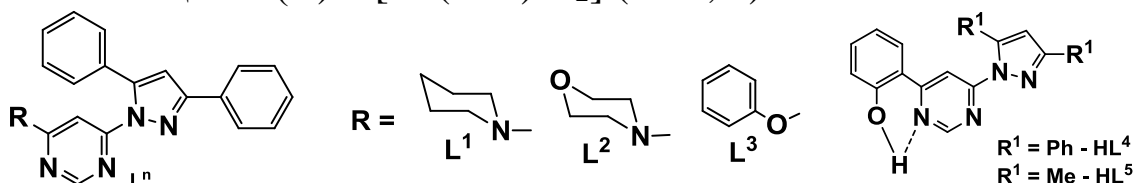
¹*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
г. Новосибирск, Россия*

²*Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, г. Новосибирск, Россия*

³*Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского
СО РАН, г. Новосибирск, Россия
kiossarin@mail.ru*

В последние два десятилетия активно изучаются фотофизические и фотохимические свойства комплексных соединений d-металлов. Этот интерес вызван возможностью их применения в конструировании таких устройств, как органические светодиоды (organic light emitting diodes – OLEDs). Основной компонент таких устройств – это фотолюминесцирующие и электролюминесцирующие вещества, главными требованием к которым являются высокий квантовый выход, высокая яркость свечения и устойчивость материала в условиях эксплуатации устройств.

В качестве органических лигандов для синтеза координационных соединений Cu(I) и Zn(II) были использованы 4-(1*H*-пиразол-1-ил)-6-*R*-пириимидины (см. рисунок). Синтезированы серии комплексов меди (I) – [Cu(Lⁿ)X], [Cu₂(Lⁿ)₂I₂], [Cu(Lⁿ)(PPh₃)X] (X = Cl, Br, n = 1, 2, 3; X = I, n = 1-5) и два комплекса цинка(II) – [Zn(HLⁿ)Cl₂] (n = 4, 5).



Строение лигандов L¹, L², L³, HL⁴ и HL⁵

Для полученных соединений установлен ряд зависимостей люминесцентных свойств комплексов в твёрдом состоянии от их состава. Во-первых, координированный галогенид-ион существенно влияет на интенсивность эмиссии, для серий комплексов галогенидов Cu(I) квантовый выход возрастает в ряду хлорид, бромид, иодид. Во-вторых, синтез разнолигандных комплексов с PPh₃ приводит к увеличению квантовых выходов (например, [Cu(L²)I] (φ = 7,2%) и [Cu(L²)(PPh₃)I] (φ = 54%)). В-третьих, заместитель в 6-положении пиримидинового цикла существенно влияет на положение полосы в спектре эмиссии и на квантовый выход люминесценции. Для комплексов галогенидов Cu(I) с L¹, L², L³ наблюдается эмиссия в области ~550 нм и квантовые выходы от 2 до 54 %. Для комплексов иодида Cu(I) с HL⁴ и HL⁵ (гидроксифенильный заместитель в 6 положении пиримидина) полоса эмиссии находится в красной области спектра (λ_{em} ~ 650 нм), квантовые выходы этих соединений лежат в диапазоне от 0,1 до 15%. По-видимому, такое отличие последней серий комплексов Cu(I) связано с наличием короткой внутримолекулярной водородной связи в молекулах HL⁴ и HL⁵. С одной стороны это приводит к более протяжённому сопряжению в молекулах лигандов и комплексов, а с другой стороны – к возможному фотопереносу протона в этих соединениях. В-четвёртых, обнаружено существенное влияние атома металла на комплексные соединения с HL⁴ и HL⁵. Как правило, люминесцентные свойства комплексов Zn(II) и Cu(I) различаются положением полосы эмиссии. В нашем случае комплексы [Zn(HL⁴)Cl₂] и [Zn(HL⁵)Cl₂] отличаются от медных комплексов не только цветом свечения, но и наличием зависимости полосы эмиссии от длины волны возбуждающего света. Такого эффекта не наблюдается ни для двухъядерных комплексов [Cu₂(HLⁿ)₂I₂], ни для одноядерных комплексов [Cu(HLⁿ)(PPh₃)I], ни для соединений HL⁴ и HL⁵.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Новосибирской области в рамках научного проекта № 17-43-543202

КОМПЛЕКСЫ ГЕКСАФТОРФОСФАТА ЖЕЛЕЗА(II) С 2-(ПИРИДИН-2-ИЛ)-4-(3,5-ДИ-R-1H-ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)-6- МЕТИЛПИРИМИДИНАМИ (R = H, Me), ОБЛАДАЮЩИЕ СПИНОВЫМ ПЕРЕХОДОМ

*К.А. Виноградова¹, Ю.В. Гатилов², И.В. Корольков¹,
Е.Б. Николаенкова², В.П. Кривопапов², М.Б. Бушуев¹
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева,
г. Новосибирск, Россия
kiossarin@mail.ru*

Одним из факторов, воздействующих на характер спинового перехода в твёрдых фазах комплексов Fe(II), является влияние внешнесферного аниона. Такие анионы, как PF_6^- , обычно способствуют стабилизации высокоспинового состояния. Эта ситуация типична и для комплексов гексафторфосфата железа(II) с различными N,N,N-тридентатными лигандами, которые чаще всего находятся в высокоспиновом состоянии; примеры низкоспиновых комплексов, или комплексов, обладающих спиновым переходом, редки.

Работая в области синтеза комплексов Fe(II) с гибридными N,N,N-тридентатными лигандами мы получили комплекс тетрафторобората Fe(II), обладающий высокотемпературным спиновым переходом с широкой петлёй термического гистерезиса [1,2]. Учитывая тот факт, что гексафторфосфат-ион обычно стабилизирует высокоспиновое состояние, мы ожидали, что замена тетрафтороборат-иона на гексафторфосфат позволит сместить температуру перехода к более низким.

Комплексы гексафторфосфата железа(II) с N,N,N-тридентатными лигандами, 2-(пиридин-2-ил)-4-(1H-пиразол-1-ил)-6-метилпиримидином (L^1) и 2-(пиридин-2-ил)-4-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)-6-метилпиримидином (L^2), синтезированы по реакциям $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NBU}_4)\text{PF}_6$ и L^1 или L^2 в MeOH или EtOH. По данным РСА комплексы имеют одноядерное строение, их состав описывается формулами $[\text{Fe}L^1_2](\text{PF}_6)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Fe}L^2_2](\text{PF}_6)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

В видимой области спектра комплексы имеют интенсивные полосы переноса заряда металл-лиганд (что может указывать на

преимущественно низкоспиновое состояние в растворе), в ультрафиолетовой области наблюдаются полосы внутрелигандных переходов.

Комплекс $[\text{FeL}^2_2](\text{PF}_6)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ является низкоспиновым при комнатной температуре. При увеличении температуры до 495 К магнитный момент постепенно растёт, что указывает на спиновый переход, который, однако, остаётся неполным даже при этой температуре. Комплекс $[\text{FeL}^1_2](\text{PF}_6)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ также является низкоспиновым при комнатной температуре. При измерениях магнитной восприимчивости в вакууме или в запаянной ампуле он переходит в высокоспиновое состояние около 400 К. При дальнейшем термическом циклировании в вакууме комплекс проявляет постепенный спиновый переход, центрированный около 250 К. Термическое циклирование в запаянной ампуле приводит к совершенно иному характеру спинового перехода для $[\text{FeL}^1_2](\text{PF}_6)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$: выше 250 К наблюдается постепенный спиновый переход, однако около 250 К комплекс проявляет очень резкий воспроизводимый переход в низкоспиновое состояние.

Резкое отличие в магнитном поведении этих комплексов может быть связано с электронодонорным эффектом двух дополнительных метильных групп лиганда L^2 , стабилизирующих низкоспиновое состояние комплекса $[\text{FeL}^2_2](\text{PF}_6)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-03-05374 а).

1. Bushuev M.B., Daletsky V.A., Pishchur D.P., Gatilov Y.V., Korolkov I.V., Nikolaenkova E.B., Krivopalov V.P. Unprecedented bistability domain and interplay between spin crossover and polymorphism in a mononuclear iron(II) complex // Dalton Trans. 2014., V. 43., № 10., P. 3906–3910.

2. Bushuev M.B., Pishchur D.P., Logvinenko V.A., Gatilov Y.V., Korolkov I.V., Shundrina I.K., Nikolaenkova E.B., Krivopalov V.P. A mononuclear iron(II) complex: cooperativity, kinetics and activation energy of the solvent-dependent spin transition // Dalton Trans. 2016., V. 45., № 1., P. 107–120.

КОМПЛЕКСЫ МЕДИ, КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ АЗОМЕТИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ФЕНИЛАЗО-ГРУППУ В АМИННОМ ФРАГМЕНТЕ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

В.Г. Власенко¹, А.С. Бурлов², С.И. Левченков³, Е.В. Коршунова²,
С.А. Мащенко², Я.В. Зубавичус⁴, В.Н. Хрусталева⁴, А.Л. Тригуб⁴,
Т.В. Лифинцева⁵

¹НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону, Россия

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

³Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия

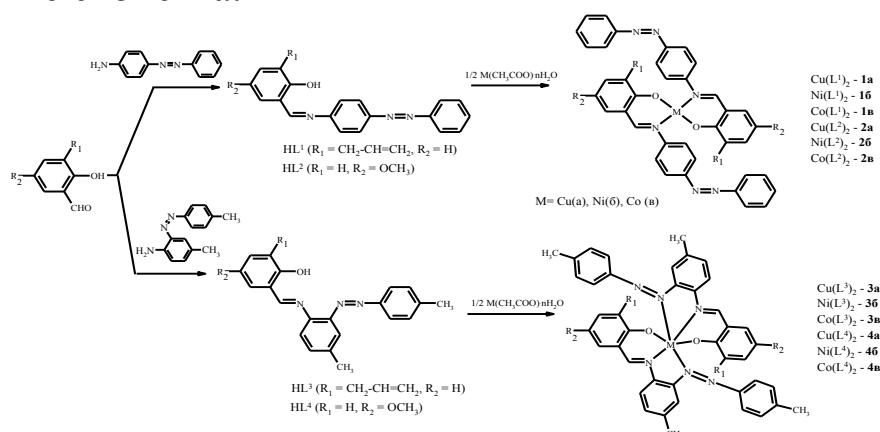
⁴НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, Россия

⁵Химический факультет ЮФУ, г. Ростов-на-Дону, Россия

v_vlasenko@rambler.ru

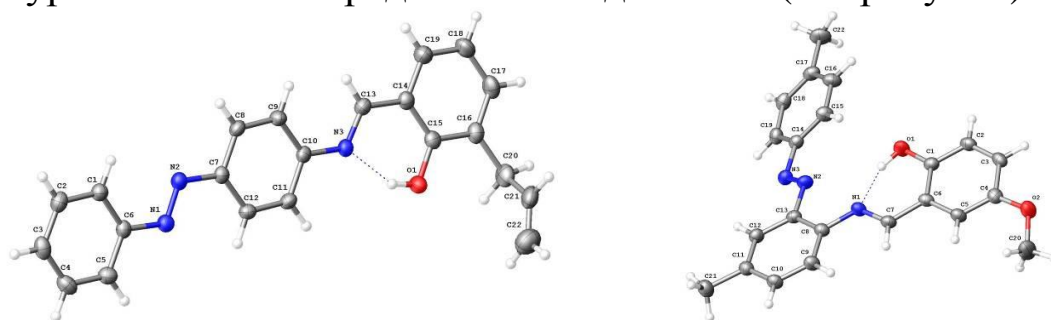
Азосоединения ароматического и гетероциклического рядов и их металлокомплексы привлекают внимание исследователей как фундаментальной, так и практической значимостью и широко представлены среди биokoординационных систем, молекулярных магнитных материалов, а также систем, проявляющих термо- и фотоиндуцируемый кроссовер-эффект.

В настоящей работе получены новые соединения **HL¹**, **HL²**, **HL³**, **HL⁴**, содержащие азобензольные группы в *орто*- или *пара*-положениях аминного фрагмента, комплексы Cu (**1a–4a**), Ni (**1б–4б**) и Co (**1в–4в**) на их основе, изучено их строение и магнитные свойства.



Строение азометинов **HL¹**, **HL²**, **HL³**, **HL⁴** и комплексов Cu (**1a–4a**), Ni (**1б–4б**) и Co (**1в–4в**) на их основе установлено

методами ИК-, ^1H ЯМР-спектроскопии, магнетохимии и рентгеновской спектроскопии поглощения. Молекулярная структура **HL**¹ и **HL**⁴ определена методом РСА (см. рисунок).



Молекулярная структура **HL**¹ (левая панель) и **HL**⁴ (правая панель)

В ИК-спектрах **HL**¹–**HL**⁴ наблюдаются полосы поглощения в области 1610–1619 см^{-1} ($\nu\text{CH}=\text{N}$) и 1270–1282 см^{-1} ($\nu\text{Ph-O}$). В ЯМР ^1H спектрах регистрируются сигналы $\text{CH}=\text{N}$ протонов при 8,71 (**HL**¹), 8,62 (**HL**²), 8,67 (**HL**³), 8,59 (**HL**⁴) м.д. и сигналы протонов OH -групп при 13,45 (**HL**¹), 14,15 (**HL**²), 12,65 (**HL**³), 13,29 (**HL**⁴) м.д., соответственно. Комплексы металлов **1–4(а,б,в)**, согласно данным элементного анализа, имеют состав ML_2 . В ИК-спектрах всех комплексов наблюдаются характерные для хелатных структур изменения по сравнению с **HL**¹–**HL**⁴. Частоты полосы валентных колебаний $\nu\text{CH}=\text{N}$ лигандов в области 1610–1619 см^{-1} при комплексообразовании понижаются на 2–10 см^{-1} , а частоты полос $\nu\text{Ph-O}$ лигандов в области 1272–1282 см^{-1} повышаются на 30–60 см^{-1} в зависимости от вида лиганда.

Все комплексы **1–4** парамагнитны, значения $\mu_{\text{эфф}}$ не меняются с понижением температуры, что свидетельствует о мооядерном строении этих комплексов. Исключение составляет комплекс **1б(Ni)**, диамагнитный при комнатной температуре, что характерно для плоско-квадратного строения координационного узла. Полученные параметры ближайшего атомного окружения ионов металлов в координационных центрах **1–4(а,б,в)**, установленные из анализа EXAFS рентгеновских Cu , Ni и Co K -краев поглощения, подтверждают эти выводы.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-03-00503а.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СПИН-КРОССОВЕР ЭФФЕКТА
ПО ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ
РЕНТГЕНОВСКОГО Fe K-КРАЯ ПОГЛОЩЕНИЯ
КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА**

***В.Г. Власенко¹, А.Г. Стариков², Д.А. Гарновский³,
Я.В. Зубавичус⁴, А.А. Гуда⁵***

¹НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону, Россия

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

³Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия

⁴НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, Россия

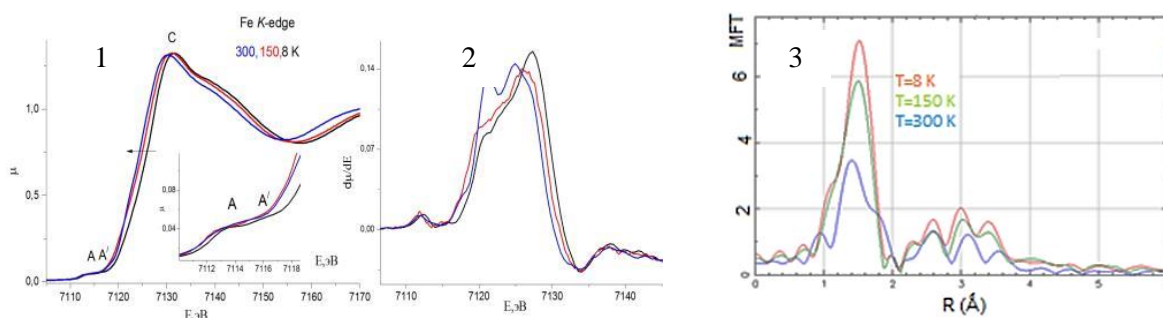
*⁵МИЦ «Интеллектуальные материалы» ЮФУ,
г. Ростов-на-Дону, Россия*

v_vlasenko@rambler.ru

Комплексы переходных металлов привлекли интерес исследователей в связи с проявлением кооперативных взаимодействий, обусловленных изменением спиновой мультиплетности ионов металлов при воздействии внешних возмущений (излучение, температура, давление и пр.) Такой спин-кроссовер эффект обычно приводит к изменению геометрии координационных полиэдров. Управляемое изменение магнитных характеристик в таких системах имеет высокий потенциал для применения в конструкциях молекулярной памяти, переключателей или датчиков, размеры которых могут быть сопоставимы с размерами используемых молекул.

В настоящей работе проведено исследование структурных изменений комплекса $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{Vpz}_2)_2\text{L}]$, где H_2Vpz_2 – бис-пиразолилборат анион, L – 5,6-дикетофенантролин в зависимости от температуры методом рентгеновской спектроскопии поглощения. На рисунке показаны температурно-зависимые XANES и их первые производные Fe K-края комплекса $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{Vpz}_2)_2\text{L}]$. Энергия Fe K-края комплекса $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{Vpz}_2)_2\text{L}]$ при обычных условиях соответствуют Fe^{2+} состоянию и его положение с понижением температуры до 8 К сдвигается в сторону больших энергий фотонов примерно на 1,6 эВ. Такое смещение можно объяснить уменьшением расстояний до

ближайших соседей, тогда сдвиг незанятых состояний в сторону более высоких энергий происходит за счет увеличения силы кристаллического поля, которое индуцирует переход из высоко- в низкоспиновое состояние Fe^{2+} . Форма первых производных XANES $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{Vpz}_2)_2\text{L}]$ при различных температурах заметно различается, что также подтверждает изменение геометрии координационного полиэдра в зависимости от температуры образца.



XANES (на вставке показана предкраевая структура) (1), первые производные (2) и МФТ EXAFS (3) Fe *K*-края комплекса $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{Vpz}_2)_2\text{L}]$ при $T = 300, 150, 8$ К.

МФТ EXAFS Fe *K*-края комплекса $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{Vpz}_2)_2\text{L}]$ при различных температурах состоят из основного пика при $1,5 \text{ \AA}$ ($T = 150$ и 8 K) и $1,44 \text{ \AA}$ и плеча $1,7 \text{ \AA}$ ($T = 300 \text{ K}$), обусловленных проявлением ближайшей КС из атомов азота лигандов и последующих пиков, отвечающих КС с большими радиусами. Амплитуды МФТ существенно уменьшаются с увеличением температуры съемки. При утверждении неизменности КЧ в образце такое уменьшение связано с увеличением фактора Дебая-Валлера при увеличении температуры образца. Найденные из анализа EXAFS параметры локального атомного окружения ионов железа в образце $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{Vpz}_2)_2\text{L}]$ показывают, что с увеличением температуры от 8 до 300 K среднее расстояние $R \dots \text{N}$ увеличивается от $2,00$ до $2,07 \text{ \AA}$, а фактор Дебая-Валлера увеличивается от $0,003$ до $0,004 \text{ \AA}^2$. Такие изменения локальных атомных параметров характерны при спин-кроссовер фазовом переходе в комплексах железа.

Работа выполнена при поддержке ФЦП № 14.587.21.0002.

СТРОЕНИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА АДДУКТА 2-АМИНО-1-ЭТИЛБЕНЗИМИДАЗОЛА ХЕЛАТА НИКЕЛЯ В N, N, S ЛИГАНДНОМ ОКРУЖЕНИИ

*В.Г. Власенко¹, Д.А. Гарновский², А.С. Бурлов³,
С.И. Левченков², Н.И. Макарова³, А.И. Ураев³, Ю.В. Кощненко³,
Г.Г. Александров⁴*

¹НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону, Россия

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

³НИИ физической и органической химии ЮФУ,
г. Ростов-на-Дону, Россия

⁴Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
РАН, г. Москва, Россия
v_vlasenko@rambler.ru

На основе азометина N-[2-[[3-метил-1-фенил-5-тиоксо-пиразол-4-илиденметил]амино]фенил]-4-метилбензенсульфон-амида (**H₂L**) и Ni(CH₃COO)₂·4H₂O с добавлением 2-амино-1-этилбензимидазола (**L¹**) получен комплекс никеля состава NiLL¹.

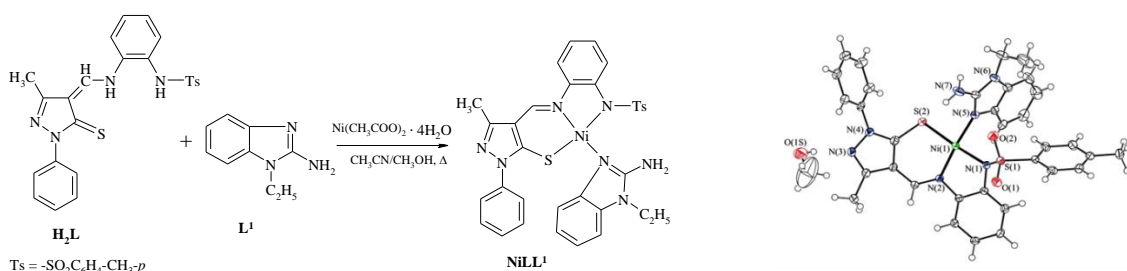


Рис. 1. Схема синтеза и молекулярная структура NiLL¹

Структура комплекса определена методами ИК-, ЯМР ¹H спектроскопии, магнетохимии и РСА.

В ИК-спектре NiLL¹ в сравнении со спектром **H₂L**, исчезают полосы валентных колебаний ν(N–H) тозилированной аминогруппы при 3215 см⁻¹, винилогической тиоамидной группировки C(=S)–CH=CHN при 1638 см⁻¹ и появляется полоса валентных колебаний ν(C=N) при 1610 см⁻¹. Участие в координации аддуктообразующего лиганда **L¹** подтверждается присутствием полосы деформационных колебаний δ(NH₂) аминогруппы 1649 см⁻¹, а также полос асимметричных и симметричных валентных колебаний аминогруппы ν(NH₂) в области 3500–3200 см⁻¹,

значительно пониженных в сравнении с некоординированным аминоксолом **L**¹.

Диамагнетизм ($\chi_g = -0,446$) позволяет приписать **NiLL**¹ плоско-квадратное строение координационного узла NiN₃S.

По данным РСА координационный полиэдр атома никеля в **NiLL**¹ – искаженный квадрат. Дианионный остаток лиганда **L**²⁻ тридентатно координирован к иону никеля(II) аминным и азометиновым атомами N и атомом S меркаптопиразольного фрагмента. Четвертое координационное место занимает эндоциклический атом N 2-амино-1-этилбензимидазола (см. рисунок 1).

Электронные спектры поглощения (ЭСП) **NiLL**¹ интерпретированы на основе квантово-химических расчетов в приближении нестационарной теории функционала плотности TD-DFT (B3LYP/6-31(d)) с учетом растворителя CH₂Cl₂ (см. рисунок 2).

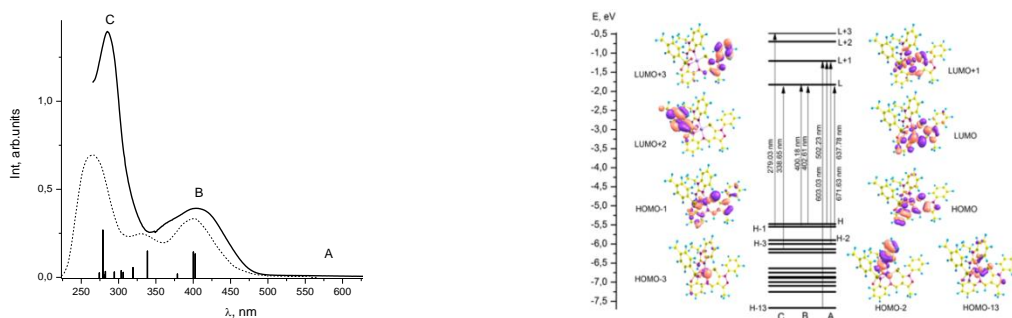


Рис. 2. Экспериментальный и теоретический ЭСП **NiLL**¹, энергетическая диаграмма и основные электронные переходы между граничными МО

В ЭСП **NiLL**¹ длинноволновый максимум при 405 нм обусловлен двумя электронным переходам с практически вырожденных ВЗМО и ВЗМО-1 на НСМО. Эти электронные переходы имеют смешанный характер металл-лигандный перенос заряда ¹MLCT и внутрелигандный переноса заряда ¹ILCT π-π*-типа с преимущественным изменением электронной плотности на одном из атомов серы тозиламинного фрагмента.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-03-00503а.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ БОРА

В.И. Вовна, С.А. Тихонов

Дальневосточный федеральный университет,

г. Владивосток, Россия

Vovna.vi@dvfu.ru

Хелатные комплексы бора обладают рядом ценных физико-химических свойств и находят применение в качестве лазерных красителей, люминофоров органических светодиодов, активных компонентов солнечных коллекторов, противовирусных препаратов и других функциональных материалов. Наличие важных потребительских свойств хелатов бора определяет актуальность исследований их электронного строения и оптических свойств.

Наиболее достоверную информацию об электронном строении хелатных комплексов бора можно получить при совместном применении методов фотоэлектронной спектроскопии и квантовой химии. Использование методов абсорбционной и люминесцентной спектроскопии совместно с результатами расчетов в приближении TDDFT дает возможность определить влияние заместителей на оптические свойства комплексов. Хорошая корреляция экспериментальных и теоретических энергий свидетельствует о достоверности результатов моделирования.

В лаборатории электронного строения и квантовохимического моделирования ДВФУ сняты ультрафиолетовые фотоэлектронные (УФЭ) спектры паров двадцати шести хелатных комплексов бора и рентгеновские фотоэлектронные (РФЭ) спектры молекулярных кристаллов четырнадцати β -дикетонатов бора. Оптические спектры β -дикетонатов бора в растворе этанола получены в ИХ ДВО РАН. Выбор расчетного метода основан на успешном применении приближений DFT и TDDFT для интерпретации фотоэлектронных и оптических спектров β -дикетонатов бора [1,2]. Расчеты велись с помощью пакета программ Firefly 8.1.G с использованием обменно-корреляционного функционала B3LYP и базисного набора TZVPP.

В ряду двадцати шести хелатных комплексов определено влияние ароматических заместителей в α -, β - и γ -положениях хелатного цикла и атома бора на электронную структуру. Для имидоиламидинатных комплексов, в отличие от формазанатов и β -дикетонатов, обнаружено отсутствие заметного смешивания π -орбиталей хелатного и бензольных циклов. Сопоставление результатов моделирования и УФЭ спектров показало, что в области энергий до 11 эВ расчетные результаты хорошо воспроизводят интервалы энергии между ионизованными состояниями комплексов. Среднее отличие теоретических и экспериментальных энергий ионизации составляет 0,06 эВ.

По данным методов рентгеновской фотоэлектронной, абсорбционной, люминесцентной спектроскопии и расчетов в приближениях DFT и TDDFT в ряду четырнадцати β -дикетонатных комплексов бора выявлены электронные эффекты замещения. Обнаружена корреляция расчетных значений переноса заряда и барьеров вращения циклов заместителей с величиной относительного квантового выхода. Анализ экспериментальных и теоретических результатов показал, что увеличение размеров π -систем в ряду β -дикетонатов бора вызывает заметное увеличение Стоксова сдвига и батохромное смещение максимумов спектров люминесценции. На основе расчетных результатов интерпретированы полосы абсорбционных, люминесцентных и РФЭ спектров. Полученные данные могут быть использованы при разработке новых функциональных оптических материалов на основе соединений бора, перспективных для устройств преобразования и обработки оптических сигналов, оптической сенсорики и оптоэлектроники.

1. Osmushko I.S., Vovna V.I., Tikhonov S.A., Chizhov Y.V., Krauklis I.V. Application of DFT for the modeling of the valence region photoelectron spectra of boron and d-element complexes and macromolecules // *Int. J. Quantum Chem.* 2016., V. 116., P. 325–332.

2. Tikhonov S.A., Vovna V.I., Gelfand N.A., Osmushko I.S., Fedorenko E.V., Mirochnik A.G. Electronic structure and optical properties of boron difluoride dibenzoylmethane derivatives // *J. Phys. Chem. A.* 2016., V. 120., P. 7361–7369.

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ МОНОЯДЕРНЫХ ГЕТЕРОЛИПТИЧЕСКИХ ТИОЦИАНАТОВ РЗЭ

*А.В. Гавриков, С.П. Петросянц, Ж.В. Доброхотова,
А.Б. Илюхин, В.М. Новоторцев*

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
РАН, г. Москва, Россия
penguin1990@yandex.ru*

В настоящее время гетеролиптические комплексы РЗЭ являются одним из наиболее интенсивно исследуемых классов координационных соединений. Подобный интерес связан с проявлением у этих соединений интересных и практически важных свойств, в частности, магнитных, люминесцентных и т.д. Поэтому необходимость сколь возможно полной комплексной характеристики каждого нового соединения представляется очевидной.

В данной работе представлены результаты подробного ИК-спектроскопического исследования новых тиоцианатных комплексов РЗЭ с молекулами 2,2'-бипиридила и 1,10-фенантролина, в качестве добавочных лигандов – $[\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2] \cdot \text{phen} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (**1**) (см. рисунок 1а), $[\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2] \cdot 0,5(\text{bpy}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**) (см. рисунок 1б), $[\text{Hphen}][\text{Ln}(\text{NCS})_4(\text{phen})_2]$ (**3**) (см. рисунок 1в) и $[\text{Hbpy}][\text{Ln}(\text{NCS})_4(\text{bpy})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4**) (см. рисунок 1г).

В результате были выявлены следующие наиболее характеристические участки ИК-спектров полученных соединений (см. рисунок 2): 610–660 cm^{-1} (плоскостные деформационные колебания колец лигандов), 720–780 cm^{-1} (деформационные колебания С-Н, $\delta_{\text{C-H}}$) и 1530–1410 cm^{-1} (валентные колебания С=N, $\nu_{\text{C=N}}$). Во всех указанных интервалах у комплексов типа **3** и **4** появляется дополнительная полоса: в случае комплексов с 2,2'-бипиридиллом (**4**) это полосы при ≈ 650 , 760 и 1520 cm^{-1} , соответственно. Это связано с присутствием в структурах типа **3** и **4** протонированных лигандов, поскольку в результате протонирования, очевидно, имеет место перераспределение

электронной плотности в π -системе лигандов, затрагивающее как связи в α -положении к гетероатому, так и всю систему в целом.

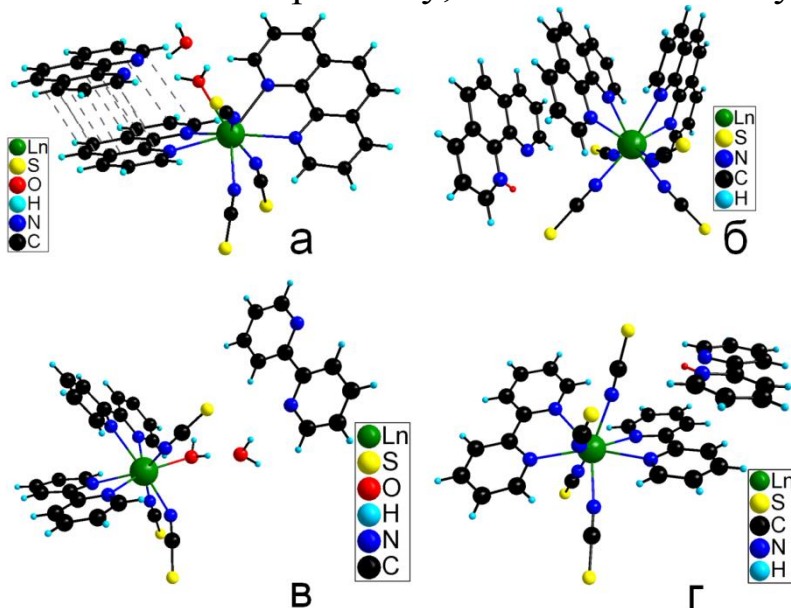


Рис. 1. Молекулярные структуры комплексов типа 1 (а), 2 (б), 3 (в) и 4 (г). Также показаны (а, в) молекулы сольватных лигандов. Протон в структуре $[\text{Hphen}]^+$ и $[\text{Hbpy}]^+$ выделен красным (б, г).

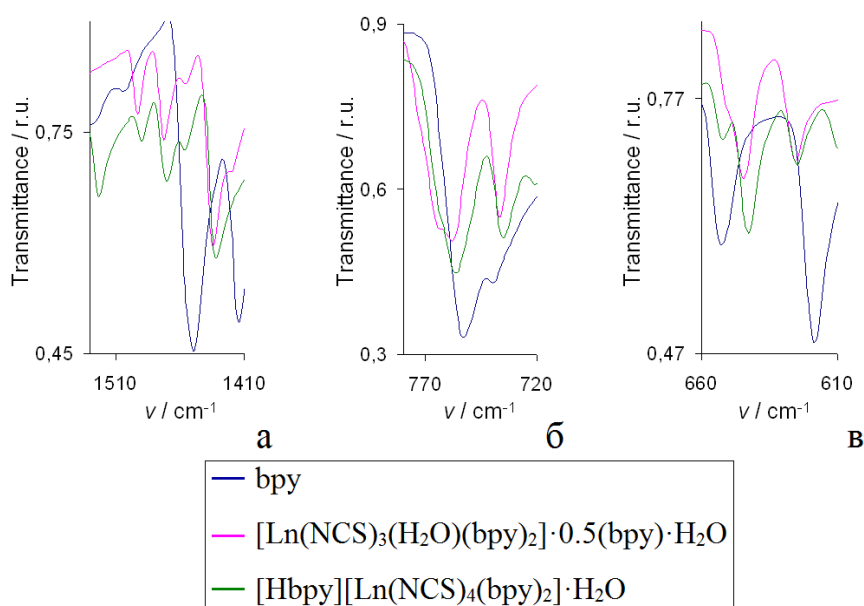


Рис. 2. ИК спектры комплексов и соответствующего свободного лиганда – bpy – в интервале 1530–1410 (а), 720–780 (б) и 610–660 (в) cm^{-1} .

Работа выполнена при финансовой поддержке – РФФ, проект № 16-13-10407.

ОСОБЕННОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛА, ЛЕГИРОВАННОГО АНИЗОМЕТРИЧНЫМ КОМПЛЕКСОМ ЕВРОПИЯ(III)

Ю.Г. Галяметдинов^{1,2}, А.С. Крупин¹, Р.И. Гайфуллина¹,
А.А. Князев¹

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

²Казанский физико-технический институт КазНЦ РАН,
г. Казань, Россия

yugal2002@mail.ru

Производные лантаноидов и их композиты с полимерами в настоящее время широко востребованы в качестве светотрансформирующих покрытий, поскольку они способны генерировать монохроматический свет. Одним из наиболее распространенных полимеров для создания таких материалов является полистирол благодаря хорошей светопропускающей способности, дешевизне и доступности.

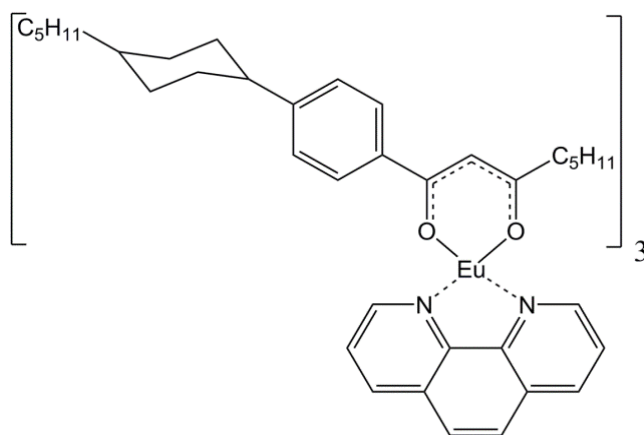


Рис. 1. Структурная формула комплекса Eu (III)

В работе описаны люминесцентные свойства пленок, преобразующих УФ-излучение в видимое красное, на основе полистирола, легированного анизометричным комплексом Eu(III) (см. рисунок 1). Пленки были получены методом нанесения на кварцевую подложку из раствора хлороформе. Лигандное окружение комплекса было подобрано таким образом, чтобы за счет особенностей строения он имел хорошую взаимную

растворимость с полистиролом в хлороформе, интенсивную люминесценцию и узкий спектральный диапазон эмиссии.

Особенности строения анизометричного комплекса позволяют получать прозрачные высокоэффективные светопреобразующие пленки [1], в которых процессы переноса энергии с полистирола на комплекс европия превалируют над эффектами концентрационного тушения люминесценции вплоть до 20% содержания комплекса Eu(III) (см. рисунок 2). Тогда как для известных аналогов (например $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$), концентрационное тушение люминесценции начинается уже при содержании комплекса Eu(III) 5%.

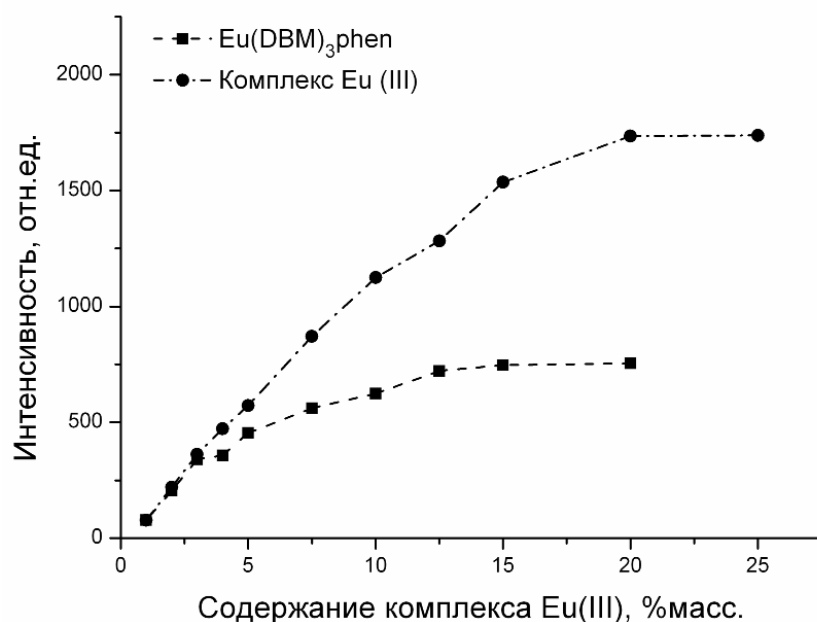


Рис. 2. Концентрационная зависимость интенсивности излучения пленок

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант №17-03-00258_a.

1. Knyazev A.A., Krupin A.S., Romanova K.A., Galyametdinov Y.G. Luminescence and energy transfer in poly(N-vinylcarbazole) blends doped by a highly anisometric Eu (III) complex // Journal of Coordination Chemistry. 2016., Т. 69., № 9., С. 1473–1483.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ С БИС-1,3-ДИКЕТОНАТАМИ КАЛИКС[4]АРЕНА

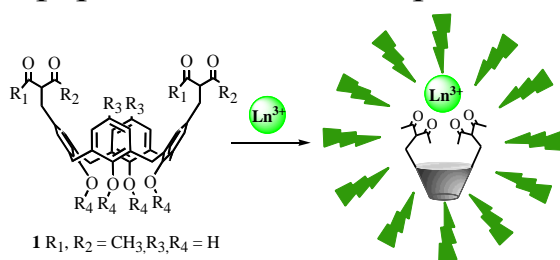
*Г.Ш. Гимазетдинова¹, С.Н. Судакова²,
Н.А. Шамсутдинова², Р.Н. Нагимов¹, С.Н. Подъячев²*

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

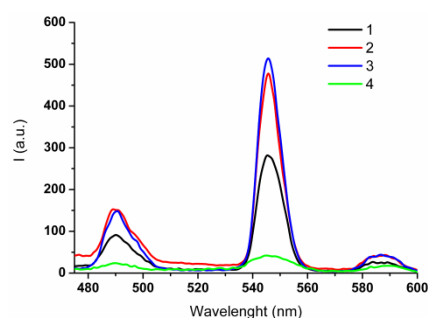
²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, КазНЦ РАН, г. Казань, Россия

goolnaz31@mail.ru

1,3-дикетоны – достаточно хорошо изученный класс соединений, которые обладают уникальными координирующими свойствами. Одним из наиболее практически важных свойств этих соединений является их способность к образованию хелатных комплексов с ионами многих металлов и возможность получения на их основе материалов, обладающих люминесцентными свойствами. Закрепление функциональных групп на подходящей молекулярной платформе является перспективной стратегией для получения более совершенных лигандов. Для этих целей весьма удобными являются каликс[4]арены, используемые в качестве молекулярной платформы для введения различных функциональных групп.



- 1 R₁, R₂ = CH₃, R₃, R₄ = H
- 2 R₁, R₂ = CH₃, R₃ = Br, R₄ = C₃H₇
- 3 R₁, R₂ = CH₃, R₃ = Br, R₄ = H
- 4 R₁ = CH₃, R₂ = Ph, R₃, R₄ = H



Нами был осуществлен синтез новых бис-дикетонов на каликс[4]ареновой платформе и проведено сравнительное исследование их комплексообразующих и люминесцентных свойств с ионами Tb³⁺.

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

СПЕКТРОСКОПИЯ И КИНЕТИКА КОРОТКОЖИВУЩИХ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ ФОТОЛИЗЕ КОМПЛЕКСА OsCl_6^{2-}

*Е.М. Глебов^{1,2}, С.Г. Матвеева¹, И.П. Поздняков^{1,2},
А.А. Мельников³, М.В. Rogozина^{4,1}, В.В. Юданов^{4,1},
Р.Г. Федун⁴*

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

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

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

⁴*Волгоградский государственный университет, г. Волгоград,
Россия*

glebov@kinetics.nsc.ru

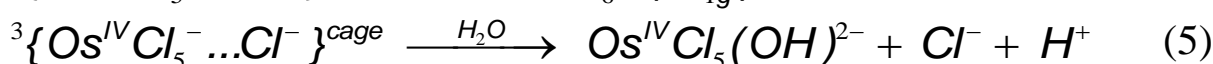
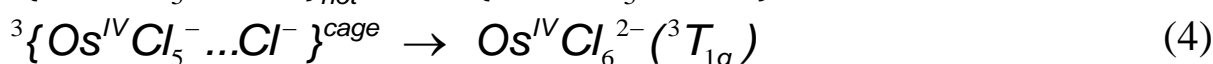
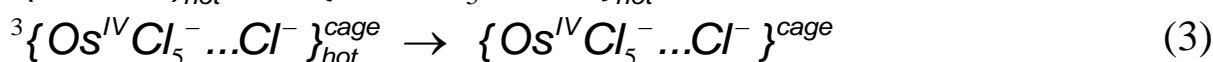
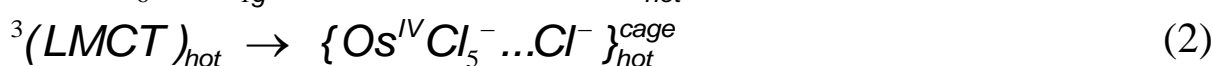
Имеющиеся в литературе механизмы фотолиза для большинства координационных соединений предложены на основе стационарных экспериментов, проведенных в XX веке [1]. Сочетание времяразрешенных и стационарных методов фотохимии позволяет протестировать все фотофизические и фотохимические процессы в реальном времени – от поглощения светового кванта до образования конечных продуктов [2]. Для идентификации наблюдающихся интермедиатов необходимы квантовохимические расчеты электронных спектров поглощения возможных промежуточных комплексов. Для металлов платиновой группы такие расчеты являются весьма сложными даже для простейших систем – гексагалогенидных комплексов.

В работе методами стационарного фотолиза, наносекундного лазерного импульсного фотолиза, сверхбыстрой кинетической спектроскопии и квантовой химии исследована фотохимия комплекса OsCl_6^{2-} в водных растворах. Показано, что УФ-облучение комплекса OsCl_6^{2-} в водных растворах приводит к многостадийной фотоаквации с образованием гидроксокомплекса $\text{OsCl}_5(\text{OH})^{2-}$. Квантовый выход фотореакции зависит от длины волны облучения (0,03 и 0,005 при возбуждении на 313 и 405 нм соответственно).

Обнаружено, что процесс фотоаквации полностью завершается в течение 100 пс. Зарегистрирован ключевой

интермедиат фотореакции (КИ), имеющий интенсивное поглощение в области 450 – 650 нм [3]. Кинетические кривые изменения промежуточного поглощения описываются трехэкспоненциальной функцией. Наблюдаемые процессы интерпретируются как переход возбужденного Франк-Кондоновского состояния в колебательно возбужденный ключевой интермедиат (характерное время 300 – 400 фс), его колебательная релаксация (2,5 – 3 пс) и переход в основное состояние и продукт реакции (30 – 40 пс).

С помощью квантовохимических расчетов ЭСП возможных интермедиатов показано, что КИ, скорее всего, представляет собой пятикоординированный комплекс Os(IV) – ${}^3\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5^-$, находящийся в клетке с хлорид-ионом. На основе полученных результатов и расчетов предлагается механизм фотоакватации (реакции 1 – 5).



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

1. Balzani V., Carassiti V. Photochemistry of Coordination Compounds., Acad. Press : New York, 1970.

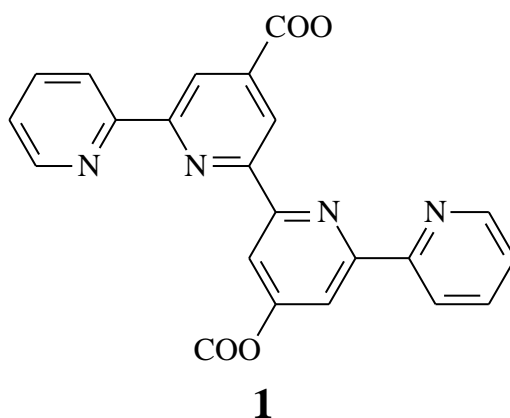
2. Glebov E.M., Pozdnyakov I.P., Plyusnin V.F., Khmelinskii I. Primary Reactions in Photochemistry of Hexahalide Complexes of Platinum Group Metals: A Minireview // J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev., 2015., V. 24., P. 1–15.

3. Glebov E.M., Pozdnyakov I.P., Matveeva S.G., Melnikov A.A., Chekalin S.V., Rogozina M.V., Yudanov V.V., Grivin V.P., Plyusnin V.F. Primary Photophysical and Photochemical Processes for OsCl_6^{2-} Complex in Aqueous Solutions. // Photochem. Photobiol. Sci., 2017. DOI: 10.1039/C6PP00382F.

СИНТЕЗ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НОВОГО ПРОИЗВОДНОГО КВАТЕРПИРИДИНА

И.О. Гожикова, А.А. Цатурян, И.Н. Щербаков, Ю.П. Туполова
Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
innagozhik@gmail.com

Поиск высокоэффективных фотосенсибилизаторов является важной и актуальной задачей современной химии. Одним из перспективных классов прямого преобразования солнечной энергии в электрическую являются сенсибилизированные красителем солнечные элементы [1]. К наиболее перспективному типу сенсибилизаторов относятся координационные соединения, в которых в качестве лигандных систем используются производные полипиридинов. Известно, что среди обсуждаемого типа фотосенсибилизаторов наиболее высоким КПД (11,1%) обладает комплекс рутения на основе терпиридина [2]. В работе [3] показано, что кватерпиридиновые лиганды обладают рядом преимуществ перед бипиридиновыми, в частности, они позволяют достичь в металлокомплексах наибольшего значения энергетической разницы между положением низшей свободной и высшей занятой молекулярными орбиталями, что в свою очередь обеспечивает поглощение в длинноволновой области спектра [4]. В связи с этим целью исследования являются синтез и изучение новых кватерпиридинных производных типа **1** для дальнейшего их использования в качестве лигандных систем при получении комплексных соединений.



Получение предполагаемых объектов проводилось по методике, описанной в работе [5]. Синтез включает в себя реакцию кросс-сочетания по методу Стилле. Идентификация продуктов синтеза промежуточных стадий проводилась методами ^1H ЯМР-, ИК-спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых МК-3173.2017.3.

1. Hagfeldt A., Boschloo G., Sun L., Kloo L., Pettersson H.. Dye-Sensitized Solar Cells // *Chem. Rev.*, 2010., V. 110., № 11., P. 6595–6663.

2. Nour-Mohhamadi F., Nguyen S.D., Boschloo G., Hagfeldt A., Lund T. Determination of the Light-Induced Degradation Rate of the Solar Cell Sensitizer N719 on TiO₂ Nanocrystalline Particles // *J. Phys. Chem.* 2005., V. 109., № 47., P. 22413–22419.

3. Saccone D., Magistris C., Barbero N., Quagliotto P., Barolo C., Viscardi G. Terpyridine and Quaterpyridine Complexes as Sensitizers for Photovoltaic Applications // *Materials*. 2016., V. 9., № 3., P. 137.

4. Kuang D.B., Klein C., Ito S., Moser J.E., Humphry-Baker R., Evans N., Durrant J.R., Grätzel M., Zakeeruddin S.M., Grätzel M. High-efficiency and stable mesoscopic dye-sensitized solar cells based on a high molar extinction coefficient ruthenium sensitizer and nonvolatile electrolyte // *Adv. Mater.* 2007., V. 19., № 8., P. 1133–1137.

5. Barolo C., Nazeeruddin Md.K., Fantacci S., Censo D.Di, Comte P., Liska P., Viscardi G., Quagliotto P., De Angelis F., Ito S., Grätzel M. Synthesis, Characterization, and DFT-TDDFT Computational Study of a Ruthenium Complex Containing a Functionalized Tetradentate Ligand // *Inorganic Chemistry*. 2006., V. 45., № 12., P. 4642–4653.

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЕВРОПИЯ(III) И ТЕРБИЯ(III) С КУМАРИН-3-КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Н.А. Громак, В.В. Доценко, Ф.А. Колоколов

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

Исследования комплексных соединений лантаноидов(III) с производными кумаринов являются одним из перспективных направлений современной координационной химии, что обусловлено двумя причинами. Во-первых, для производных кумарина и комплексов на их основе характерна высокая биологическая активность, что позволяет применять эти соединения в качестве эффективных биокатализаторов и лекарственных препаратов. Во-вторых, комплексные соединения лантаноидов(III) с кумарин-3-карбоновой кислотой интенсивно люминесцируют в растворе, однако данные об индивидуальных комплексных соединениях нами в литературе найдены не были.

В связи с этим целью работы являлся синтез комплексных соединений Gd^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} с кумарин-3-карбоновой, 6-нитрокумарин-3-карбоновой, 7-оксикумарин-3-карбоновой, бензо[f]кумарин-3-карбоновой кислотами и исследование их люминесцентных свойств.

Кумарин-3-карбоновая кислота и её производные были синтезированы в результате реакции конденсации Кнёвенагеля [1] при взаимодействии салицилового альдегида и его производных с кислотой Мельдрума в присутствии триэтиламина в качестве основного катализатора. Структура полученных кислот подтверждена данными 1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии.

Комплексные соединения лантаноидов(III) с синтезированными кислотами получали взаимодействием спиртовых растворов хлорида лантаноида(III) и кислоты в различных стехиометрических соотношениях ($L_n : L = 1:1, 1:2, 1:3$). Согласно данным элементного и термогравиметрического анализа, вне зависимости от исходного соотношения реагентов состав полученных комплексов $[Ln(H_2O)_2L_2]Cl$.

По данным ИК-спектров установлено, что все лиганды присутствуют в комплексах в ионизированном виде и бидентатно координируются с ионами лантаноидов(III) через карбонильный атом кислорода и депротонированную карбоксильную группу.

По спектрам люминесценции комплексов гадолиния(III) с синтезированными кислотами были определены триплетные уровни всех используемых лигандов: для кумарин-3-карбоновой кислоты T_1 равен 21186 см^{-1} , для 6-нитрокумарин-3-карбоновой кислоты T_1 составляет 19569 см^{-1} , для 7-оксикумарин-3-карбоновой кислоты – 19252 см^{-1} , а для бензо[f]кумарин-3-карбоновой кислоты – 18050 см^{-1} .

Как известно из литературных данных [2], оптимальной разницей между значениями T_1 и 5D_4 терма иона Tb^{3+} (20500 см^{-1}) является $2500\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$. В случае комплекса тербия(III) с кумарин-3-карбоновой кислотой разность составляет 686 см^{-1} , что не укладывается в указанный диапазон, поэтому люминесценция неэффективна. Триплетные уровни остальных кислот находятся по энергии ниже, чем излучающий терм иона Tb^{3+} . Люминесценция данных комплексов невозможна, что подтверждается экспериментальными данными.

Для комплексных соединений европия(III) оптимальным значением разности между энергиями T_1 и 5D_0 терма (17200 см^{-1}) является $2500\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$. В случае комплекса Eu^{3+} с кумарин-3-карбоновой кислотой разница составляет 3986 см^{-1} , с 6-нитрокумарин-3-карбоновой кислотой – 2369 см^{-1} , с бензо[f]кумарин-3-карбоновой кислотой – 850 см^{-1} , что укладывается в указанный диапазон. Поэтому люминесценция данных комплексов эффективна, что подтверждается на практике.

1. Bandgar B.P., Uppalla L.S., Kurule D.S. Solvent-free one-pot rapid synthesis of 3-carboxycoumarins using focused microwaves // Green Chemistry. 1999., № 43., P. 243–245.

2. De Bettencourt-Dias A. Lanthanide-based emitting materials in light-emitting diodes // Dalton Trans. 2007., № 22., P. 2229–2241.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ
((CH₃)₂SiNH)₃ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ
ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
И КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ**

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

НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону, Россия

tdanil1982@yandex.ru

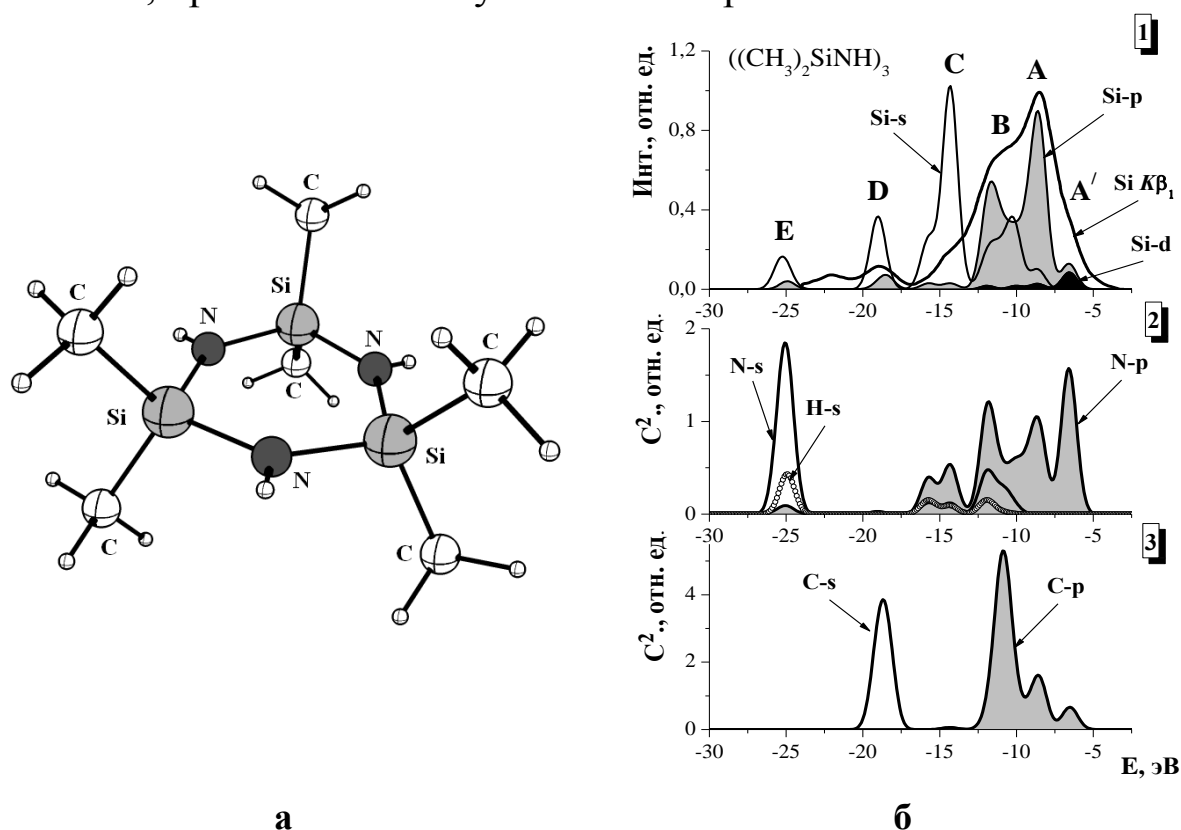
Детально исследовано электронное строение гексаметилциклотрисилазана ((CH₃)₂SiNH)₃ методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии и теории функционала плотности. Рентгеновский эмиссионный Si K β ₁-спектр ((CH₃)₂SiNH)₃ получен на рентгеновском спектрографе ДРС-2 с фокусировкой по методу Иоганна. Регистрация Si K β ₁-спектров производилась фотометодом. Использован кварцевый кристалл-анализатор (10 $\bar{1}0$) с радиусом изгиба 500 мм.

Метод рентгеновской эмиссионной спектроскопии позволяет исследовать систему молекулярных уровней соединения, а также оценить степень участия определенных атомов и атомных орбиталей (АО) в образовании химических связей в исследуемом соединении. Рентгеновский Si K β ₁-спектр обусловлен электронными переходами с валентных 3p-уровней на предварительно ионизованный 1s-уровень Si, которые подчиняются дипольным правилам отбора.

Квантово-химические расчеты выполнены в приближении теории функционала плотности с использованием функционала B3LYP и базиса 6-311G** (Gaussian – 03). Начальные координаты атомов в молекуле взяты из кристаллографических данных [1].

На рисунке а показана молекулярная структура ((CH₃)₂SiNH)₃, а на рис. б представлены Si K β ₁-спектр ((CH₃)₂SiNH)₃ и распределения плотностей электронных состояний (РПЭС) для различных атомов в молекуле. Проведенный нами расчет хорошо воспроизводит тонкую структуру Si K β ₁-спектра. Интерпретация тонкой структуры Si K β ₁-спектра на основе расчетов показывает, что компонент E отражает связь σ -типа s-электронов атома Si с s-электронами

атома N, практически без участия электронов C.



(а) Молекулярная структура соединения $((CH_3)_2SiNH)_3$ и (б) экспериментальный Si $K\beta_1$ -спектр $((CH_3)_2SiNH)_3$ и РПЭС Si s , p , d (панель 1), РПЭС N s , p и H s (Н-Н) (панель 2) и РПЭС C s , p (панель 3)

Компонент **D** Si $K\beta_1$ -спектра обусловлен, в основном, взаимодействиями атома Si с атомами C метильных групп. В области основных максимумов **B** и **A** осуществляются σ -взаимодействия атома Si как с атомами N, так и с атомами C. Проявление малоинтенсивного коротковолнового компонента **A'** в Si $K\beta_1$ -спектре определяется σ -взаимодействиями атомов Si с метильными группами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00939 мол_а.

1. Clegg W., Sheldrick G.M., Stalke D. Structure of 2,2,4,4,6,6-hexa-tert-butylcyclotrisilazane, $[(C_4H_9)_2SiNH]_3$ // Acta Crystallogr., Sect.C : Cryst. Struct. Commun. 1984., V. 40., P. 433–434.

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

Ю.М. Девтерова, М.Е. Соколов, И.Н. Репина

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

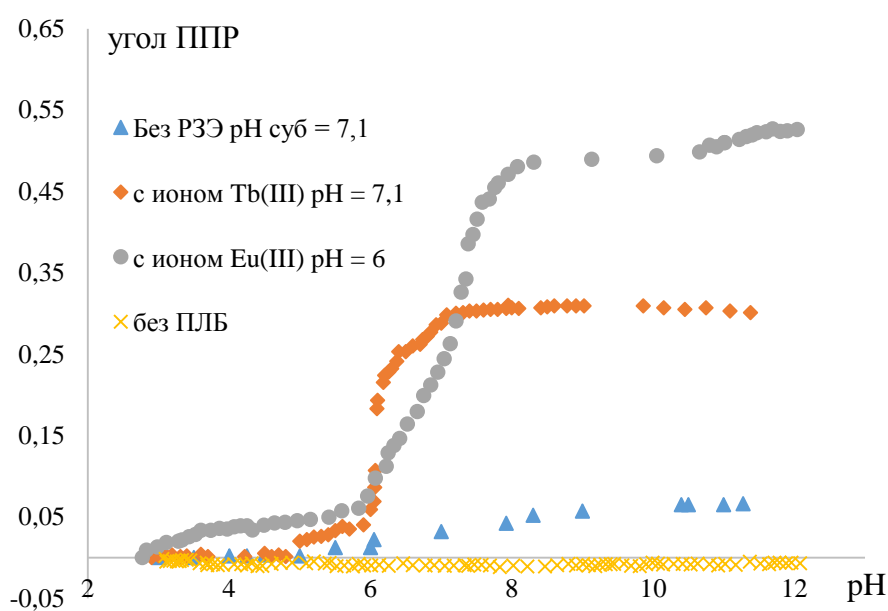
Амфифильные β -дикетоны и их комплексные соединения (КС) с ионами лантаноидов являются перспективными соединениями для создания упорядоченных молекулярных ансамблей Ленгмюра-Блоджетт, которые могут обладать специфическими оптическими, магнитными и химическими свойствами. В настоящей работе нами были исследованы особенности формирования пленок Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) на основе гексадецилацетоацетата (НЛ).

Т.к. молекулярная структура β -дикетонов, а также их комплексообразующие свойства существенно зависят от рН среды, нами было изучено влияние рН субфазы на предельную площадь молекулы (A_0) в формируемом молекулярном слое в присутствии и отсутствии ионов Ln^{3+} (Eu^{3+} и Tb^{3+}) в диапазоне концентраций Ln^{3+} от 0,001 до 0,005 М. Обнаружено, что в диапазоне значений рН субфазы, не содержащей Ln^{3+} , от 1 до 5 в монослоепреобладает дикетонная форма НЛ, от 5 до 8 – енольная, а при рН более 8 – депротонированная. Анализ изменения площади НЛ в присутствии Ln^{3+} в субфазе показал, что комплексообразование ионов металла с монослоем НЛ происходит при рН около 6,0, при этом рН наибольшее значение A_0 НЛ достигает при концентрации Tb^{3+} и Eu^{3+} в субфазе равной 0,002 М.

С целью изучения молекулярной структуры формируемых ПЛБ были изучены ИК-спектры поглощения пленок ЛБ данного соединения. Во всех спектрах ПЛБ, полученных на субфазе с рН от 1 до 9 соотношение характеристических полос колебаний дикетонатной и енольной формы практически одинаково. Это может свидетельствовать о том, что в процессе хранения ПЛБ (вплоть до ее изучения ИК-спектроскопией) не зависимо от соотношения таутомерных форм, установившихся в

молекулярном слое на поверхности водной субфазы, происходит смещение таутомерного равновесия к некоторому оптимальному для границы раздела ПЛБ/воздух состоянию.

Комплексообразование однослойных ПЛБ гексадецилацетата с ионами Eu^{3+} или Tb^{3+} на границе раздела ПЛБ/вода было изучено методом поверхностного плазмонного резонанса в зависимости от pH контактирующей среды (см. рисунок). Как видно, при наличии в контактной среде Ln^{3+} происходит значительное изменение угла ППР, что свидетельствует о комплексообразовании ПЛБ. Для протекания этого процесса уровень pH должен лежать в диапазоне от 6 до 7 единиц. Необходимо отметить, что изменение угла ППР от pH контактирующей среды обратимо, что подтверждается возвращением начальных значений угла ППР при уменьшении pH. Исходя из этого, можно сделать вывод, что система на основе ПЛБ и спектрометра ППР может работать как сенсорное устройство для определения значений pH.



Зависимость изменения угла ППР от pH контактной среды при концентрации ионов лантаноидов $0,01 \text{ M Eu}^{3+}$ и $0,001 \text{ M Tb}^{3+}$

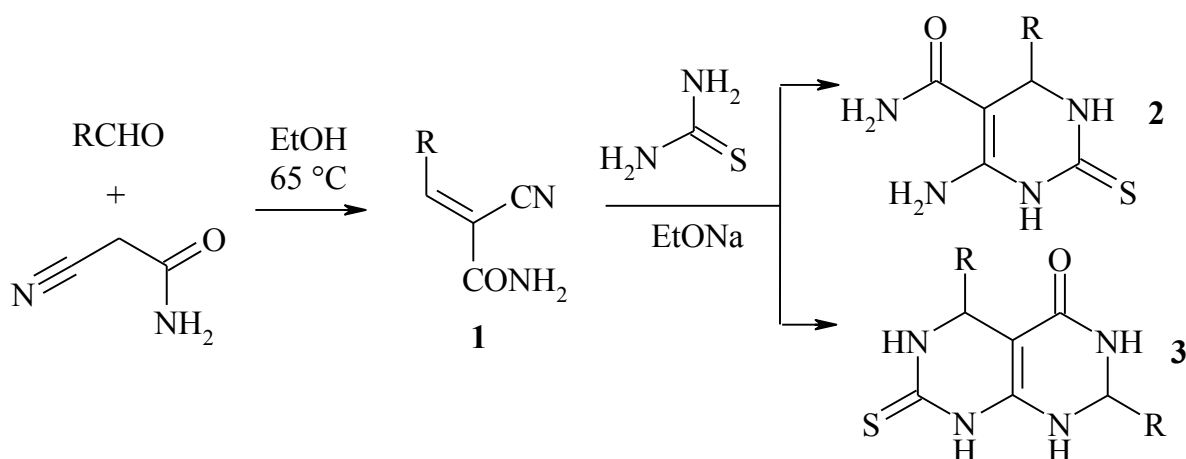
Работа выполнена в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России 16.5903.2017/8.9

СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИДЕНТАТНЫХ ЛИГАНДОВ ТЕТРАГИДРОПИРИМИДИНОВОГО РЯДА

Я.Е. Денисова, Д.Ю. Лукина, В.В. Доценко

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
kdaryau@yandex.ru*

В контексте химии координационных соединений производные пириимидина привлекают внимание исследователей своей способностью к комплексообразованию. Нами были получены новые соединения тетрагидропириимидинового ряда, пригодные к использованию в качестве моно- и бидентатных лигандов. Реакцией цианоакриламидов **1** с тиомочевинной в присутствии щелочи были получены новые 4-арил-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропириимидин-5-карбоксамиды **2**. Однако в случае $Ar = 4-MeOC_6H_4$ целевой продукт **2** не был получен – вместо него был выделен продукт, которому на основании данных ИК и ЯМР (1H , ^{13}C , COSY, HSQC, HMBC) была приписана структура пириимидопириимидина **3**. На основании полученного результата был осуществлен одnoreакторный направленный синтез соединений **3**. Для этого тиомочевину и цианоацетамид вводили в реакцию с 2 экв. ароматического альдегида в основной среде.



$R = Ar, HetAr.$

В настоящее время изучаются ограничения и диапазон возможного применения реакции, а также свойства полученных соединений.

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ(II) С L-ГИСТИДИНОМ

Л.Х. Джабраилова, М.Х. Шамсутдинова, М.Х. Мутузова
Чеченский государственный университет, г. Грозный, Россия
medina_humaidovna@mail.ru

Проведено исследование системы Cu^{2+} – L-гистидин методом ЭПР-спектроскопии с использованием упрощенной схемы химических равновесий [1]. Принимались во внимание формы комплексных соединений с монодентатной координацией лиганда: CuHL и $\text{Cu}(\text{HL})_2$, формы комплексных соединений с глицин-подобным типом связи: CuL и CuL_2 ; формы комплексных соединений с гистидин-подобным типом связи: CuL' и CuL'_2 , а также различные бискомплексы, сочетающие координации различного типа. Мольные доли комплексных соединений определяли из условного материального баланса методом Ньютона [2]. Получение химической информации из спектров ЭПР осуществляли, варьируя параметры, определяющие форму линии спектра, добиваясь совпадения экспериментального спектра с теоретическим. Обнаружено, что значения констант устойчивости комплексных соединений сопоставимы с представленными в литературе. Значения параметров спин-гамельтониана отражает известную закономерность: увеличение количества атомов азота во внутренней координационной сфере комплексных соединений приводит к увеличению ковалентного характера связи металл–лиганд, что сказывается на уменьшении значений g-фактора и увеличении констант СТВ.

1. Крюкова Н.П., Болотин С.Н., Панюшкин В.Т. Изучение комплексообразования в системе: Cu^{2+} –аминокислота при различных рН // Изв. АН. Серия химическая. 2003., № 5., С. 1060.

2. Панюшкин В.Т. и др. О строении координационных соединений меди(II) с L-гистидином // Журн. структ. химии. 2017., Т. 58., № 3., С. 535.

ВЛИЯНИЕ НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ β -ДИКЕТОНАТОВ ЛАНТАНИДОВ ИХ АГРЕГАТНОГО СОСТОЯНИЯ

П.Г. Дога, А.А. Кучер, С.Б. Мешкова

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

Украины, г. Одесса, Украина

Paveldoga@rambler.ru

Интерес к изучению комплексных соединений лантанидов (Ln) возрастает по мере расширения применения их в различных областях науки и техники – в качестве сдвигающих реагентов в ЯМР-спектроскопии, люминесцентных меток, фото-трансформирующих материалов, металлоорганических электролюминесцентных диодов, солнечных концентраторов и др.

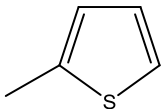
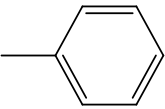
Целью данного исследования было выяснение влияния агрегатного состояния комплексов Eu^{3+} и Tb^{3+} с β -дикетонами на возможность наблюдения максимальной их люминесценции в ряду: раствор комплекса – сорбат его на полимере – комплекс в полимерной пленке. В работе использованы β -дикетоны (βd): α -тиенильные, фенильные и алкильные производные ацетилацетона (AA) с разной длиной цепи и строением фторированного заместителя (R_F), как включающего гетероатом кислорода, так и без него. Сорбаты комплексов на полиметилметакрилате (ПММА) получали путем прибавления к водному раствору комплекса ацетонового раствора ПММА и перемешивания. При этом ПММА выделяется в виде тонких нитей, формирующихся в клубок. Для получения пленок в раствор ПММА вводили ацетоновый раствор комплекса $\text{Ln}(\beta\text{d})_3$, перемешивали и высушивали.

При сопоставлении полученных данных для комплексов Eu^{3+} (см. таблицу 1) видно, что в растворах интенсивность люминесценции ($I_{\text{люм.}}$) Eu^{3+} возрастает в комплексах от нефторированных β -дикетонов к фторированным, а в последнем случае – по мере удлинения заместителя. Однако при переходе к сорбатам этих комплексов на ПММА и пленкам, включающим их, наблюдается снижение $I_{\text{люм.}}$ с удлинением R_F относительно водных растворов ($I_{1,2}/I_0$), что может быть обусловлено стерическими препятствиями для координации с ПММА. В связи с этим в твердом

виде (сорбат, пленка) $I_{\text{люм.}}$ комплексов Eu^{3+} со фторированными β -дикетонами тем выше, чем короче R_F . Однако со всеми исследованными β -дикетонами $I_{\text{люм.}}$ комплексов Eu^{3+} возрастает при переходе от растворов к твердому состоянию на 1–3 порядка величины. Измеренные значения времен жизни люминесценции комплексов Eu^{3+} и Tb^{3+} со фторированными β -дикетонами для сорбатов и пленок различаются незначительно, но в обоих случаях в 1,5–4 раза превосходят соответствующие величины для их растворов.

Таблица 1

Интенсивность люминесценции β -дикетонатов Eu^{3+} в растворах, сорбатах на ПММА и в пленках ПММА
($C_{\text{Eu}} = 1 \cdot 10^{-6}$ М; $C_{\beta\text{д}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М; $\lambda_{\text{люм.}} = 613$ нм).

$R_1\text{--CO--CH}_2\text{--CO--R}_2$		$I_{\text{люм.}}$, отн. ед. / $I_{1,2}/I_0$		
--R_1	--R_2	Р-р (I_0)	Сорбат (I_1)	Пленка (I_2)
--CF_3	 $(\text{--C}_4\text{H}_3\text{S})$	1	7283 / 7283	1280 / 1280
$\text{--C}_3\text{F}_7$		9	880 / 98	1257 / 140
$\text{--C}_6\text{F}_{13}$		17	1026 / 60	900 / 53
$\text{--CF}_2\text{--O--CF}_3$		1	5692 / 5692	84 / 841
--CF_3	 $(\text{--C}_6\text{H}_5)$	12	44485 / 3707	13257 / 1105
$\text{--C}_3\text{F}_7$		20	12251 / 613	6509 / 326
$\text{--C}_6\text{F}_{13}$		52	10703 / 206	20216 / 389
$\text{--CF}_2\text{--O--CF}_3$		7	27102 / 3872	1284 / 184
--CH_3	--CH_3	1	2740 / 2740	2540 / 2540
--CF_3		5	2624 / 525	40905 / 8181
--CF_3	$\text{--C}(\text{CH}_3)_3$	386	2464615 / 6385	240175 / 622
$\text{--CF}_2\text{--O--CF}_3$		3044	182938 / 601	497970 / 164

Таким образом, на примере комплексов Eu^{3+} и Tb^{3+} с производными АА показано влияние на интенсивность и время жизни люминесценции не только длины и строения фторированного заместителя лиганда, но и агрегатного состояния комплекса – в растворах или твердом виде (сорбат, пленка), что обуславливает различие люминесцентных характеристик на порядки единиц. Это может быть использовано с целью расширения возможности их применения для решения научных и технических задач.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ $(\text{HGu})_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ПО МЕТОДАМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

А.А. Доценко, В.И. Вовна

*Дальневосточный федеральный университет,
г. Владивосток, Россия
dotsenko.aa@dvfu.ru*

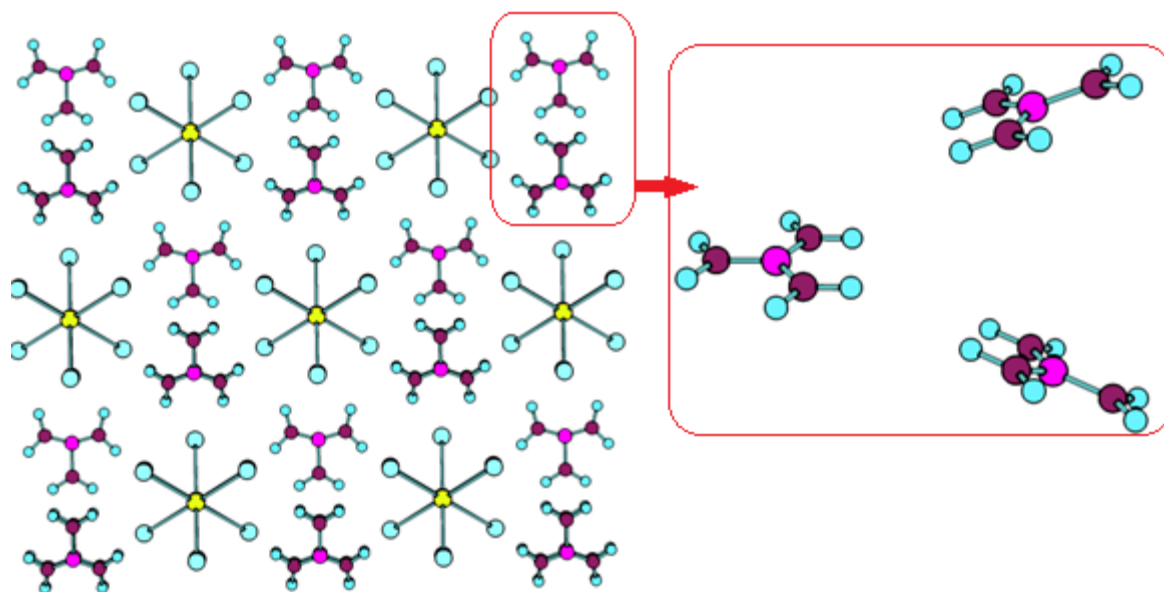
В настоящее время актуальной задачей науки является поиск и создание новых материалов с уникальными физико-химическими свойствами. Одними из таких перспективных материалов, являются кристаллы галогенидов s^2 -ионов сурьмы(III) и теллура(IV) с внешнесферными катионами цезия, гуанидиния (HGu) и N,N-дифенилгуанидиния (HDPHg).

Известно, что данные кристаллы обладают как люминесцентными, термохромными и нелинейными оптическими, так и диэлектрическими свойствами, что позволяет применять их в современных люминесцентных лампах, плазменных дисплейных панелях, полимерных матрицах, рентгеновских экранах, а также в устройствах модуляции и сканирования оптического излучения [1,2]. Увеличение интереса к данному классу кристаллов в последние 10 – 15 лет связано с обнаружением у них ферроэлектрических, ферриэлектрических и ферроэластических фаз.

Молекулярные кристаллы $(\text{HGu})_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ (см. рисунок) представляют собой структуры с плотнейшей упаковкой слоев [3] и обладают диэлектрическими свойствами, полиморфизмом и большим числом фазовых переходов, которые преимущественно обусловлены динамикой вращения органических катионов.

Установлено [3], что вместе с ковалентным характером связи данные кристаллы имеют ионные и металлические составляющие, способствующие тому, что полная электронная плотность становится более асимметричной и как следствие, смещается к анионообразователю. При этом наблюдается большой диапазон между максимальным и минимальным

значением периодического потенциала в поле кристалла.



Структура кристалла $(\text{HGu})_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ [3].

Отсутствие на сегодняшний день деталей электронных механизмов и описания физических процессов, протекающих при фазовых переходах в данных кристаллах, необходимых для целенаправленного создания нужных диэлектрических сред, и разработка на их основе методов управления этими средами требуют детального понимания электронной структуры исследуемых кристаллов, что представляется крайне важной задачей.

1. Lahbib I., Rzaigui M., Smirani W. Synthesis, crystal structure, spectroscopic, thermal and dielectric properties of a novel semi-organic pentachloroantimonate (III) // *Journal of Molecular Structure*. 2016., V. 1120., P. 250–258.

2. Sedakova T.V., Mirochnik A.G. Luminescent and thermochromic properties of tellurium(IV) halide complexes with cesium // *Optics and Spectroscopy*. 2016., V. 120., № 2., P. 268–273.

3. Szklarz P., Pietraszko A., Jakubas R., Bator G., Zielinski P. and Galazka M. Structure, phase transitions and molecular dynamics of $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_3[\text{M}_2\text{I}_9]$, $\text{M} = \text{Sb}, \text{Bi}$ // *J. Phys.: Condens. Matter* 2008., V. 20., P. 255221–255232.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

Т.Б. Дробот

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

В настоящее время идет замена дорогостоящих конструкционных материалов на экономически более выгодные. При этом требуется создание материалов, превосходящих по свойствам существующие. В тоже время, существует возможность продлить срок эксплуатации конструкций, используя современные защитные покрытия. Из множества вариантов антидеградационной защиты наиболее распространенным является применение полимерных композиционных материалов. Следовательно, существует возможность создания материалов с необходимыми при эксплуатации характеристиками.

Основными свойствами для полимерных материалов, используемых в качестве защитных покрытий, является адгезия, стойкость к воздействию климатических факторов, прочность при ударе, температура стеклования.

Проведенные ранее исследования [1,2] показали, что на основные эксплуатационные характеристики композиционных материалов на основе эпоксидных смол в значительной мере влияет вид и концентрация наполнителя. Дальнейшие исследования направлены на изучение связи между структурой и свойствами химически модифицированных композитов.

1. Коробков В.А., Касаткина Т.Б., Левашов А.С. Диффузия влаги в эпоксидном покрытии с дисперсным минеральным наполнителем // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016., № 3., С. 19–27.

2. Левашов А.С., Касаткина Т.Б., Новиков Д.О. Влияние химической модификации поверхности силикагелей на свойства эпоксидных композиций // Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья. 2014., № 12., С. 121–123.

ФОТОХРОМНЫЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ ДИГЕТАРИЛЭТЕНЫ С НАФТАЛИМИДНЫМИ РЕЦЕПТОРАМИ

*А.Д. Дубоносов¹, Е.Н. Шепеленко¹, В.А. Подшибякин²,
К.С. Тихомирова², В.А. Брень²*

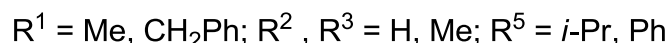
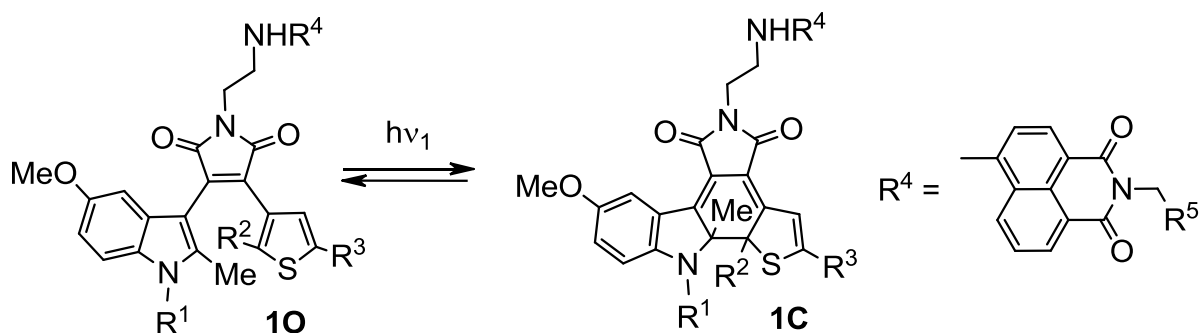
¹Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия

²НИИ физической и органической химии ЮФУ,

г. Ростов-на-Дону, Россия

aled@ipoc.sfedu.ru

Синтезированы новые индолил(тиенил)малеимиды, содержащие мостиковые нафталимидные лигандные группировки. Облучение растворов соединений **10** УФ-светом приводит к образованию окрашенных циклических изомеров **1С**. Строение дигетарилэтенон и продуктов их циклизации установлено при помощи методов ЯМР ¹Н и ¹³С спектроскопии и электронной спектроскопии поглощения и испускания.



Дигетарилэтенны **10**, **С** проявляют хемосенсорные свойства и образуют комплексы *in situ* как с катионами переходных металлов, так и с фторид-, цианид- и ацетат-анионами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 16-03-00102).

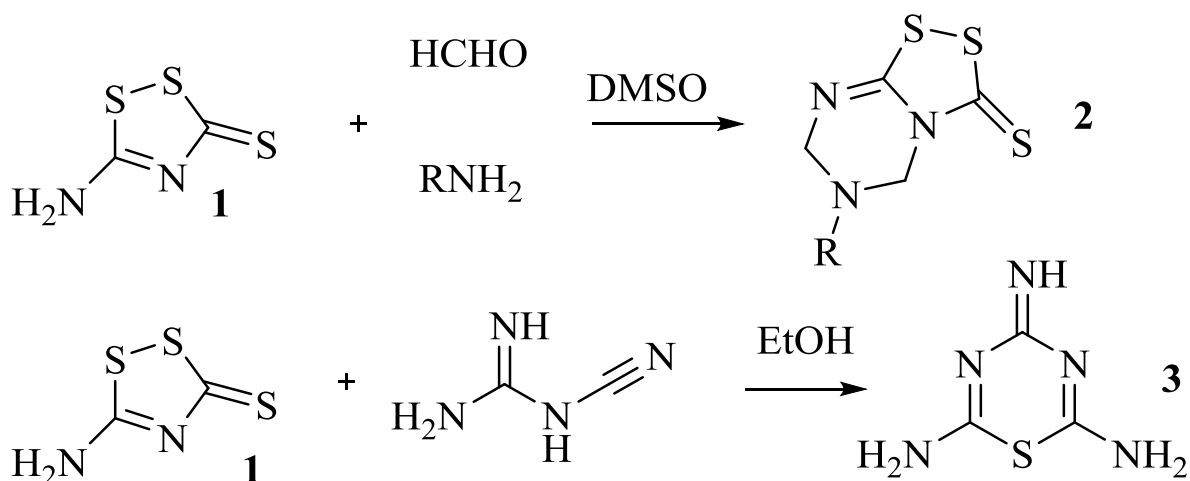
1. Dubonosov A.D., Bren V.A., Minkin V.I., Shepelenko E.N., Tikhomirova K.S., Starikov A.G., Revinskii Yu.V. Photoswitchable dihetarylethene chemosensors for the selective “naked-eye” detection of fluoride anions // *Tetrahedron*. 2015., V. 71., P. 8817–8822.

СИНТЕЗ НОВЫХ МОНОДЕНТАТНЫХ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ КСАНТАНОВОГО ВОДОРОДА

Т.Ю. Евмещенко, В.В. Доценко

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
evmeshenko.tania@yandex.ru*

Ксантановый водород **1** (изопертиоциановая кислота, 5-амино-1,2,4-дитиазолин-3-тион) является первым органическим соединением, полученным Фридрихом Вёлером из неорганических исходных реагентов (HCl и тиоцианата ртути). Ксантановый водород и его производные находят достаточно широкое применение, в том числе и в качестве соединений, способных к комплексообразованию. Нами были синтезированы новые производные соединения **1**, которые могут быть применимы в качестве монодентатных лигандов. В условиях реакции Манниха в слабоосновной среде ксантановый водород аминотетилируется первичными аминами и HCHO с образованием новых производных [1,2,4]дитиазоло-симм-триазина **2**. При кипячении смеси ксантанового водорода с дициандиамидом в спирте образуется ранее не описанное производное 1,3,5-тиадиазина **3**. Строение соединений **2**, **3** подтверждено комплексом аналитических данных (ИК, ВЭЖХ-МС, ЯМР).



THE LIGAND SUBSTITUTION REACTIONS OF [CuCl₂(terpy)] AND [CuCl₂(en)] COMPLEXES WITH BIOLIGANDS BY EPR SPECTROSCOPY

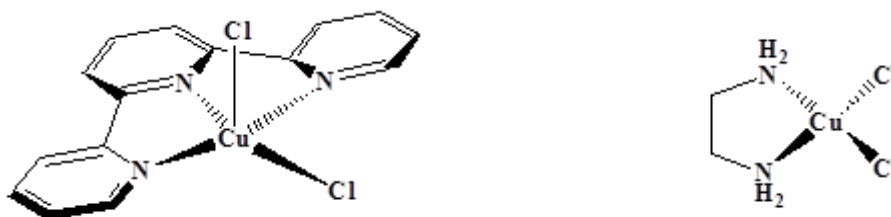
A.V. Egorov¹, A.V. Komolkin¹, E. Selimović², T. Soldatović²

¹St.Petersburg State University, St.Petersburg, Russia

²State University of Novi Pazar, Novi Pazar, Serbia

a.v.egorov@spbu.ru

Cupric complexes with biologically relevant compounds are widely studied in relation to their role in biochemical reactions using various experimental techniques. In the present study the ligand substitution reactions of [CuCl₂(terpy)] and [CuCl₂(en)] complexes (see figure) with inosine-5-monophosphate sodium salt hydrate (5'-IMP), guanosine-5-monophosphate sodium salt hydrate (5'-GMP), L-methionine (L-Met), and glutathione (GSH) in physiological solution were investigated using EPR spectroscopy.



Investigated cupric complexes: [CuCl₂(terpy)] (left) and [CuCl₂(en)] (right)

Continuous wave-EPR studies were carried out on a Bruker EleXsys E580 spectrometer operating at Q-band. Measurements were made at 300 K using the ER 4103TM/1001 resonator with samples in the aqueous solution flat cell. Data acquisition and processing were performed using the Xepr software.

EPR characteristics (g-values and hyperfine splitting constants) of [CuCl₂(terpy)] and [CuCl₂(en)] complexes in solutions with various ligands were computed from the spectra. The effect of ligand molecules on complex geometry was considered.

ВЛИЯНИЕ ТИПА ПРОТИВОИОНА НА ЛОКАЛЬНОЕ ОКРУЖЕНИЕ НИТРАТ-АНИОНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СОЛЕЙ НИТРАТА ПО ДАННЫМ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

М.И. Егорова, А.В. Егоров, В.И. Чижик

Санкт-Петербургский государственный университет,

г. Санкт-Петербург, Россия

maryaverina@gmail.com

Понимание особенностей микроструктуры жидкофазных систем имеет фундаментальное значение для теории жидкого состояния. Описание различных физико-химических процессов на молекулярном уровне крайне важно для объяснения макроскопических свойств жидкости, а также для развития, как химии растворов, так и смежных с ней областей науки (электрохимии, биохимии и др.).

В рамках данной работы предпринята попытка систематического изучения влияния концентрации соли и типа противоиона на локальное окружение нитрат-аниона в бинарных водных растворах неорганических солей нитратов. В качестве объектов исследования был рассмотрен набор растворов солей $M(NO_3)_n$ (для $n=1$; $M=Li$, для $n=2$; $M=Mg, Ca, Sr$). Данные системы выбраны таким образом, чтобы по возможности разделить эффекты размера катиона и величины его заряда. Для решения поставленной задачи использовался метод классической молекулярной динамики, позволяющий описывать любые системы на уровне микроструктур и молекулярных движений.

Для всех модельных систем в широком диапазоне концентраций было систематически проанализировано влияние размера и величины заряда катиона на микроструктуру гидратной оболочки нитрат-аниона и его подвижность в растворе, детально рассмотрены кинетические характеристики молекул воды, входящих в состав ближайшего окружения аниона.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 17-03-00057а).

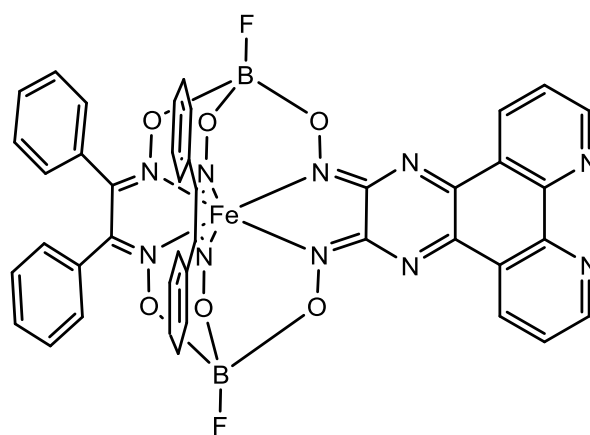
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ БИС-МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ КЛАТРОХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Fe(II) С АННЕЛИРОВАННЫМИ АЗАГЕТЕРОЦИКЛАМИ

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

¹Новосибирский государственный университет,
г. Новосибирск, Россия

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

В координационной химии одним из основных методов определения состава и строения синтезированных комплексов является рентгеноструктурный анализ (РСА). Однако использование данного метода в ряде случаев оказывается затруднительным по ряду причин. Настоящая работа

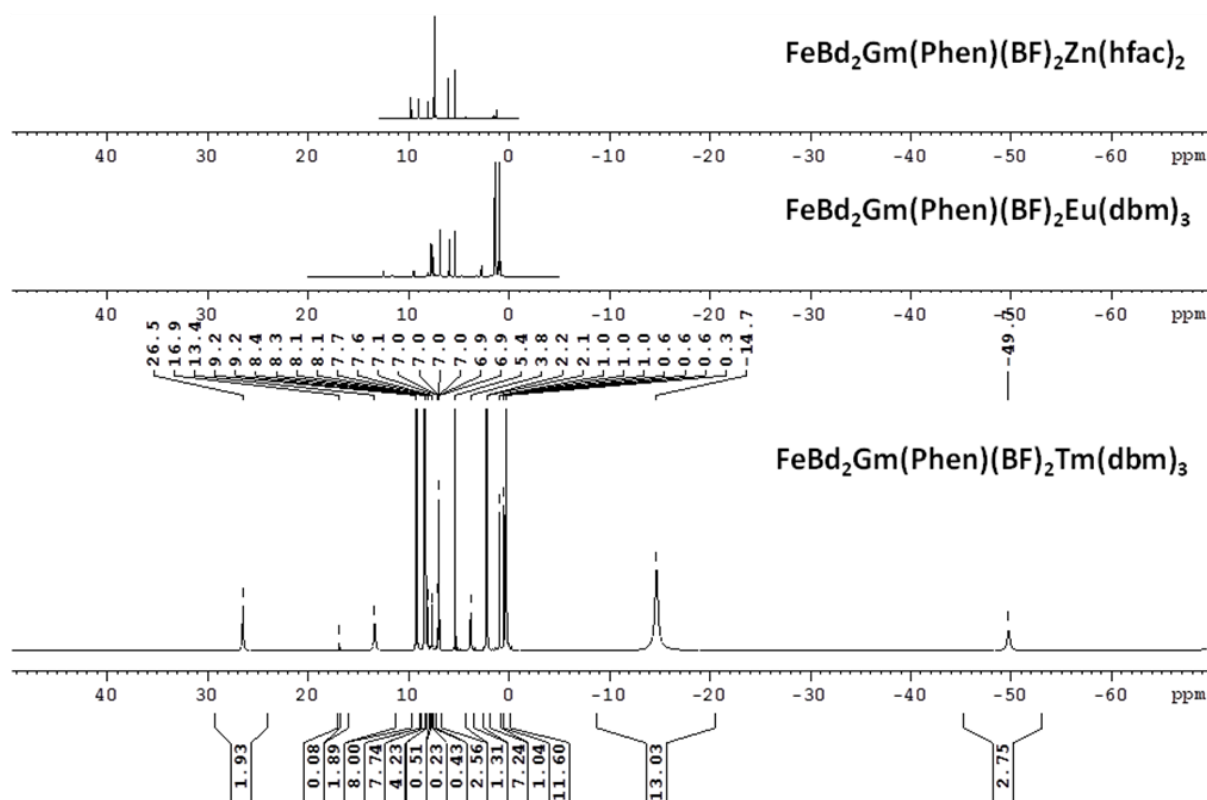


демонстрирует альтернативный метод идентификации синтезированных соединений, основанный на использовании спектроскопии ЯМР. Принято считать, что спектроскопия ядерного магнитного резонанса плохо применима для анализа соединений, содержащих парамагнитные центры. Однако в некоторых случаях данный метод может оказаться достаточно эффективной альтернативой методу РСА.

В рамках настоящего доклада рассматриваются примеры анализа состава и строения нескольких аннелированных азагетероциклических производных на основе клатрохелата $FeVd_2Gm(BF)_2$ (Vd и Gm – анионы бензилдиоксима и глиоксима).

Модификация глиоксиматного ребра данного макрогетероциклического комплекса позволяет получать не только мономолекулярные клеточные соединения, но и координационные соединения большей нуклеарности.

В настоящей работе рассмотрены гетерометаллические комплексы на основе клатрохелата железа(II) с аннелированным фрагментом тетраазатрифенилена. В качестве гетерометаллических фрагментов использовались диамагнитные ($\text{Zn}(\text{hfac})_2$, hfac – анион гексафторацетилацетона) и парамагнитные ($\text{Eu}(\text{dbm})_3$, $\text{Tm}(\text{dbm})_3$, dbm – анион дибензоилметана) комплексы металлов. На рисунке ниже приведены примеры спектров ^1H -ЯМР данных комплексов.



Спектры ЯМР исследуемых комплексов

Для анализа комплексов использовались методики как одномерной (^1H , ^{13}C , $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$, ^{13}C -JMOD), так и двумерной (COSY, HSQC, HMBC) спектроскопии ЯМР.

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

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

**КОМПЛЕКСЫ Cu(II), Pd(II) И Ru(III)
С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ
КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫЕ
АГЕНТЫ**

***Ю.А. Еремина^{1,2}, Е.В. Воронцова³, А.Н. Махиня^{1,2},
В.В. Доценко⁴, Е.В. Лидер^{1,2}***

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

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

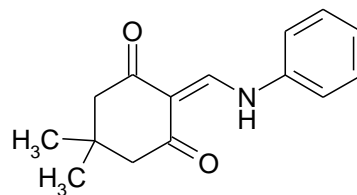
³*НИИ молекулярной биологии и биофизики, СО РАМН,
г. Новосибирск, Россия*

⁴*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
julia1995@ngs.ru*

В последнее время металлоорганические координационные соединения все чаще привлекают к себе внимание как перспективные фармацевтические препараты для диагностики и лечения опухолевых заболеваний. Цисплатин и его производные являются наиболее эффективными препаратами для лечения некоторых видов рака. Однако спектр злокачественных опухолей, которые можно лечить с помощью таких соединений, является довольно узким, а серьезные побочные эффекты и возникающая резистентность к подобным лекарствам еще больше ограничивают их применение. Нерешенные проблемы, связанные с противораковой терапией препаратами на основе платины, подтверждают необходимость в разработке новых соединений, обладающих альтернативным механизмом действия. В этой связи комплексы Cu(II), Ru(III) и Pd(II) являются потенциально привлекательными в качестве противоопухолевых агентов. Кроме того, предполагается, что противоопухолевые препараты на основе эндогенных металлов (Cu, Co, Zn, Fe) будут менее токсичны для нераковых клеток по сравнению с платиновыми аналогами.

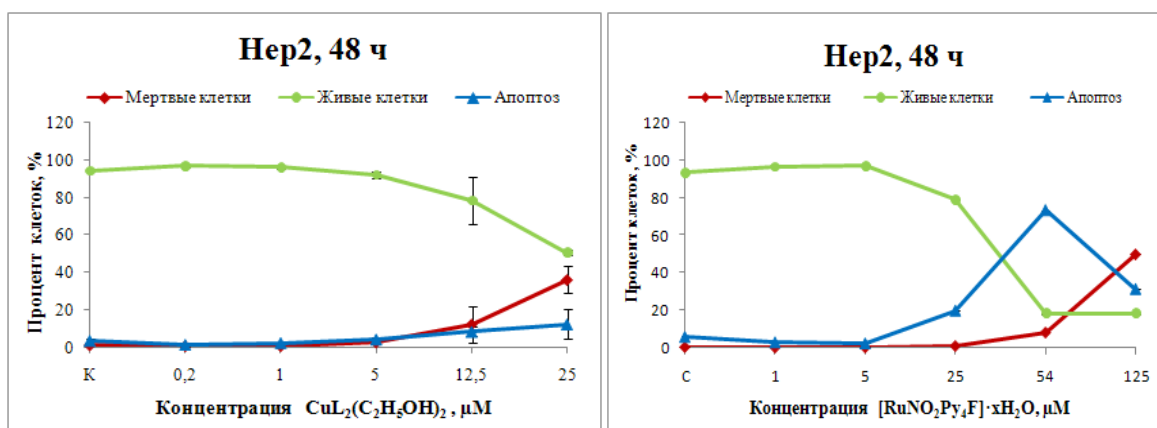
Для синтеза комплексов Cu(II), Pd(II) и Ru(III) в качестве биологически активных лигандов были выбраны пиридин (Py), 3-метилпиридин (β -Pic), 4-метилпиридин (γ -Pic) и

2-[(фениламино)-метилен]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дион (L, см. формулу). Полученные соединения охарактеризованы с помощью элементного и рентгенофазового анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии.



Молекулярные и кристаллические структуры ряда комплексов установлены с помощью рентгеноструктурного анализа.

Исследована противоопухолевая активность полученных комплексов меди(II), палладия(II) и рутения(III) на клеточных линиях Нер2 (клетки рака гортани) и Нек293 (эмбриональные клетки почек). Жизнеспособность клеток оценивали через 48 часов с помощью прибора IN Cell Analyzer 2200. Цитотоксичность исследована для полученных комплексов, а также для исходных лигандов и солей металлов. Комплексы проявляют цитотоксическую активность в разных диапазонах концентраций (см. рисунок). Среди полученных соединений самой высокой цитотоксичностью обладает комплекс ос-[RuNO(γ -Pic) $_2$ Cl $_3$] (IC $_{50}$ =3,1 μ M).



Цитотоксичность комплексов по данным IN Cell Analyzer 2200

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-33-00929 мол_а).

СИНТЕЗ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И GIAO ЯМР ^1H И ^{13}C СПЕКТРЫ ЛИГАНДОВ С ЯДРОМ 2-[2-(ПИРИДИН-2-ИЛ)-1H-БЕНЗИМИДАЗОЛА

*А.Б. Ересько, А.В. Муратов, С.Ю. Зинченко, Д.И. Матвеева,
Ю.В. Берестнева, С.А. Гребенюк, М.Ю. Зубрицкий, Е.В. Ракша*
Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л.М. Литвиненко, г. Донецк
a_eresko77@mail.ru

В работе представлены результаты синтеза и комплексного исследования структуры, внутримолекулярной динамики, параметров ЯМР ^1H и ^{13}C спектров производных 2-[2-(пиридин-2-ил)-1H-бензимидазола (см. рисунок 1).

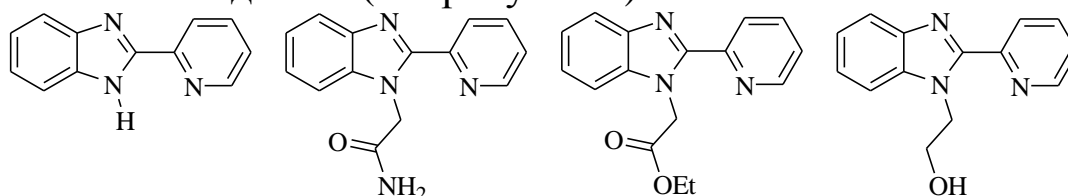


Рис. 1. Структура лигандов с ядром 2-[2-(пиридин-2-ил)-1H-бензимидазола.

В приближении метода B3LYP/6-31G(d,p) изучена внутримолекулярная динамика пиридинового фрагмента полученных производных. Определены величины барьеров внутримолекулярного вращения. Для наиболее стабильных конформеров соединений получены линейные корреляции между экспериментальными (в растворе DMSO- d_6) и рассчитанными (B3LYP/6-31G(d,p)/GIAO/PCM) химическими сдвигами ядер ^1H , ^{13}C в спектре ЯМР.

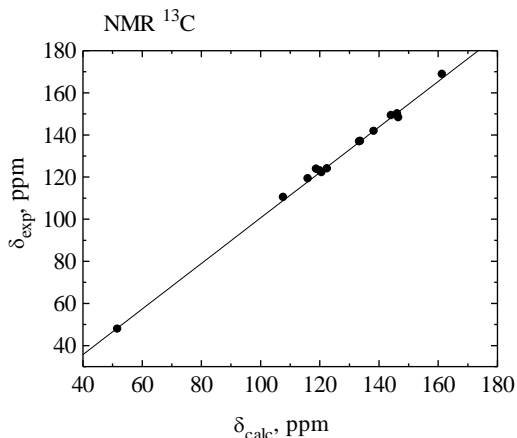


Рис. 2. Соотношение между экспериментальными и рассчитанными химическими сдвигами ядер ^{13}C 2-[2-(пиридин-2-ил)-1H-бензимидазол-1-ил]ацетамида.

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ МАГНЕТИЗМ КАРБОКСИЛАТОВ И β -ДИКЕТОНАТОВ ЛАНТАНИДОВ

*Н.Н. Ефимов, А.В. Гавриков, П.С. Коротеев, А.Б. Илюхин,
В.М. Новоторцев*

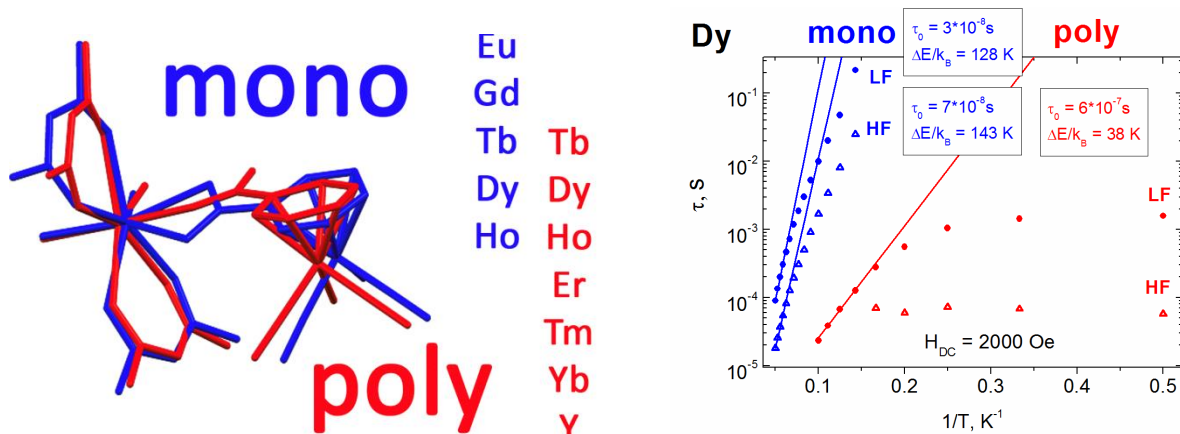
*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
РАН, г. Москва
nnefimov@narod.ru*

Интерес к координационным соединениям лантанидов в настоящее время достаточно высок, что обусловлено, прежде всего, их уникальными магнитными свойствами, причем значительное внимание уделяется исследованиям β -дикетонатных и карбоксилатных производных. Молекулярные магниты (single-molecule magnets, SMM) представляют собой объекты молекулярного масштаба, демонстрирующие свойства, характерные для объемных магнитных материалов. Большинство известных в настоящее время SMM составляют координационные соединения, молекулы которых содержат несколько ионов $3d$ -металлов с достаточно большим числом неспаренных электронов и при очень низких температурах обладают способностью сохранять в течение определенного времени остаточную намагниченность. Их можно рассматривать как элементы высокоплотной магнитной памяти, т.е. в качестве перспективных компонентов для хранения информации. Тем не менее, исследования SMM, содержащих ионы лантанидов, находятся только в начале пути.

В рамках настоящей работы был проведен синтез и комплексное физико-химическое исследование широкого ряда новых карбоксилатов и β -дикетонатов РЗМ. Одним из основных направлений работ является подробное исследование магнитного поведения новых соединений. Выявлено существенное влияние изменения локальной симметрии молекулы и искажений координационной геометрии на характеристики SMM. Показано, что наличие нескольких магнитных атомов в одной молекуле негативно сказывается на свойствах SMM. Ряд полученных комплексов демонстрирует рекордные для подобных соединений характеристики релаксационных процессов [1,2].

Так, например, медленная магнитная релаксация для моноядерного бенхротренкарбоксилата-ацетилацетоната Dy обнаружена при температурах до 20 К с рекордным для карбоксилатных комплексов барьером 143 К (см. рисунок).

На примере нескольких серий соединений показано влияние особенностей электронной структуры ионов лантанидов на свойства SMM.



Сравнение структур комплексов $[\text{Ln}(\text{VcrCOO})(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (синий) и $[\text{Ln}(\text{VcrCOO})(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ (красный, слева) и зависимость времени релаксации от обратной температуры соответствующих комплексов диспрозия (справа).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 14-13-00938.

1. Koroteev P.S., Dobrokhotova Zh.V., Ilyukhin A.B., Efimov N.N., Rouziers M., Kiskin M.A., Clerac R., Novotortsev V.M. Synthesis, structure, and physical properties of new rare earth ferrocenoylacetonates // Dalton Trans. 2016., V. 45., P. 6405–6417.

2. Gavrikov A.V., Koroteev P.S., Efimov N.N., Dobrokhotova Zh.V., Ilyukhin A.B., Kostopoulos A.K., Ariciu A.-M. and Novotortsev V.M. Novel mononuclear and 1D-polymeric derivatives of lanthanides and $(\eta^6\text{-benzoic acid})\text{tricarboxylchromium}$: Synthesis, structure and magnetic properties // Dalton Trans. 2017., V. 46., P. 3369–3380.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕДАЧИ ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ В НИТРОСАЛИЦИЛАТАХ ЕВРОПИЯ

К.П. Журавлев, В.И. Царюк, В.А. Кудряшова

*Институт радиотехники и электроники
им. В.А. Котельникова РАН, г. Фрязино, Россия
kpz225@mail.ru*

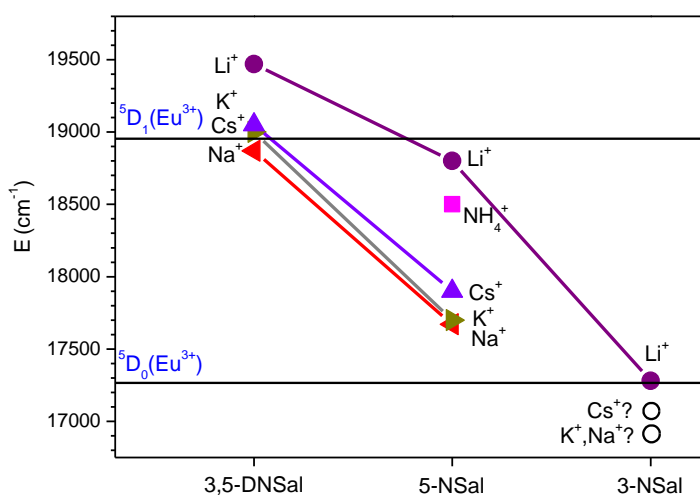
На примере нитросалицилатов европия продемонстрированы способы получения люминофоров с высокой яркостью люминесценции, полосой возбуждения, простирающейся в видимый диапазон спектра, и большой степенью монохроматичности излучения, что важно для потенциальных применений.

Известно, что электроноакцепторная $-\text{NO}_2$ группа является тушителем люминесценции комплексных соединений металлов. Эффективность люминесценции нитробензоатов Eu^{3+} и Tb^{3+} на два порядка ниже по сравнению с бензоатами. Размещение $-\text{OH}$ группы во втором положении бензоат-лиганда приводит к падению эффективности люминесценции салицилата Eu^{3+} на порядок величины при 77 К и к полному тушению люминесценции при 295 К из-за безызлучательных процессов, обусловленных состоянием переноса заряда «лиганд-металл». Введение же электронодонорной $-\text{OH}$ группы в нитробензоаты европия инициирует внутрелигандный перенос заряда (ВПЗ) и появление интенсивной полосы в УФ области спектра возбуждения с длинноволновым краем на 500–520 нм. Яркость люминесценции увеличивается до трёх-четырёх порядков. Подбором внешнесферного противоиона можно дополнительно подстроить фотофизические характеристики соединений: в частности, повысить яркость люминесценции до 10 раз.

Синтезирована серия 3,5-динитросалицилатов, а также 3- и 5-нитросалицилатов европия с общей формулой $\text{M}_5\text{Eu}(\text{NSal})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+$). Исследованы спектры возбуждения и люминесценции, эффективность люминесценции, время жизни излучательного состояния $^5\text{D}_0(\text{Eu}^{3+})$. По спектрам фосфоресценции соединений гадолиния определена энергия

триплетного состояния лиганда. Проанализированы процессы передачи энергии возбуждения к ионам Eu^{3+} . Показано, что оптимизация фотофизических характеристик нитросалицилатов связана с относительными энергиями наиболее низких синглетного (относящегося к ВПЗ) и триплетного состояний лигандов и $^5\text{D}_1$ и $^5\text{D}_0$ состояний иона Eu^{3+} . Это может быть достигнуто подходящим размещением $-\text{NO}_2$ групп на ароматическом лиганде и разумным выбором противоиона М.

Найдено, что в серии 3,5-динитросалицилатов европия эффективность люминесценции зависит от разности энергий в $50\text{--}500\text{ см}^{-1}$ между триплетным уровнем лиганда и $^5\text{D}_1$ -уровнем иона Eu^{3+} , в то время как в серии 5-нитросалицилатов – от разности энергий в $400\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ между триплетным состоянием и наиболее низким излучательным состоянием $^5\text{D}_0$ иона Eu^{3+} (см. рисунок). В обоих случаях активны процессы обратной передачи энергии с $^5\text{D}_1$ и $^5\text{D}_0$ уровней на триплет лиганда. Очень низкая яркость люминесценции 3-нитросалицилатов европия обусловлена положением триплетного уровня лиганда ниже $^5\text{D}_0$ уровня Eu^{3+} . Соединение $\text{Li}_5\text{Eu}(\text{5-NSal})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ характеризуется интенсивным “монокроматическим” излучением (полуширина линии 7 см^{-1}) в красном диапазоне спектра ($\lambda = 612,2\text{ нм}$).



Энергии наиболее низких триплетных состояний лигандов.

**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
КОМПЛЕКСОВ ХРОМА(VI)
С 2-ГИДРОКСИТИОФЕНОЛОМ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫМИ
В ПРИСУТСТВИИ АМИНОФЕНОЛОВ**

А.З. Залов¹, Н.А. Вердизаде¹, Н.С. Гасанова²

¹*Азербайджанский государственный педагогический
университет, г. Баку, Азербайджан*

²*Азербайджанский государственный университет нефти и
промышленности, г. Баку, Азербайджан*

Zalov1966@mail.ru

Цель настоящей работы – изучение условий взаимодействия хрома(VI) с гидрокситиофенолами (ТФ) (2-гидрокситиофенол (ГТФ), 2-гидрокси-5-хлортиофенол (ГХТФ), 2-гидрокси-5-бромтиофенол (ГБТФ), 2-гидрокси-5-иодтиофенол) и аминофенолами (АФ). Из АФ использован 2(N,N-диметиламинометил)-4-хлорфенол и 2(N,N-диметиламинометил)-4-бромфенол. Заряд комплекса был установлен методом электромиграции ионов. При электролизе растворов разнолигандного комплекса (РЛК) не наблюдалось их передвижения ни к аноду, ни к катоду, т. е. они электрически нейтральны.

ТФ охарактеризованы физико-химическими методами: ИК-(KBr) и ЯМР- (300,18 МГц, C₆D₆) спектроскопия.

ГТФ: ИК – 3470 см⁻¹ ν (ОН), 3050 см⁻¹ ν (СН), 2580 см⁻¹ ν (SH), 1580 см⁻¹ ν (C₆H₅);

¹H ЯМР – δ 5,58 (s, 1H - ОН), δ 3,35 (s, 1H - SH), δ 7,06 (s, 1H-Ar-H), δ 7,25 (s, 2H Ar-H), δ 7,41 (s, 2H Ar-H).

ГХТФ: ИК – 3460 см⁻¹ ν (ОН), 2570 см⁻¹ ν (SH);

¹H ЯМР δ 5,70 (s, 1H- ОН), δ 3,40 (s, 1H - SH), δ 7,05 (s, 2H Ar-H), δ 6,25 (s, 2H Ar-H).

ГБТФ: ИК – 3458 см⁻¹ ν (ОН), 2568 см⁻¹ ν (SH);

¹H ЯМР – δ 5,60 (s, 1H- ОН), δ 3,35 (s, 1H- SH), δ 6,85 (s, 1H Ar-H), δ 7,15 (s, 2H Ar-H).

Было установлено, что спектрофотометрические характеристики и интервал рН_{опт} экстракции РЛК Cr(VI) и Cr(III) практически одинаковы. Идентичность спектров дает основание

заклучить, что при взаимодействии с ТФ Cr(VI) восстанавливается до Cr(III) и в обоих случаях образуется одно и то же соединение Cr(III).

Для образования и экстракции РЛК оптимальным является: рН 2,3–4,5; $C_{ТФ} = 8,8 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{АФ} = (0,72–1,0) \cdot 10^{-3}$ М. Экстракты РЛК Cr(III) подчиняются закону Бера при концентрациях 0,05–3,6 мкг/мл. Максимальная оптическая плотность достигается в течение 10 минут. Максимальный аналитический сигнал при образовании РЛК наблюдается при 460–482 нм [$\epsilon = (2,78 - 4,56) \cdot 10^4$]. Для экстракции РЛК испытаны растворители: CCl_4 , $CHCl_3$, $C_2H_4Cl_2$, C_6H_6 , C_6H_5Cl , $C_6H_5CH_3$, $C_6H_4(CH_3)_2$. При однократной экстракции хлороформом извлекается 97,1–98,3% Cr(III) в виде РЛК.

Стехиометрию исследуемых комплексов устанавливали методами сдвига равновесия и относительного выхода (Cr(III) : ТФ : АФ = 1 : 2 : 2). Комплексообразующей формой хрома является $Cr(OH)^{2+}$. РЛК в органической фазе не полимеризуются и находятся в мономерной форме ($\gamma = 1,01–1,09$).

В ИК-спектрах РЛК в области $930–870\text{см}^{-1}$ появляется полоса поглощения, обусловленная валентным колебанием группы $Cr(OH)^{2+}$. Исчезновение полосы при 2570 см^{-1} , наблюдаемое в спектре ГТФ говорит о том, что -SH группа участвует в образовании комплекса. Исчезновение полосы поглощения в области $3600–3200\text{см}^{-1}$ с максимумом при 3460 см^{-1} показывает, что -ОН группа принимает участие в образовании связи с Cr(III).

Большие количества щелочных, щелочноземельных элементов, РЗЭ, не мешают определению хрома. Мешающее влияние Fe(III) устраняли тиогликолевой кислотой, Ti(IV) – аскорбиновой кислотой, Cu(II) – тиомочевинной, а Mo(VI) и Nb(V) – оксалат-ионом. При использовании 0,01М раствора ЭДТА определению не мешают Ti(IV), V(IV), Nb(V), Ta(V), Mo(VI) и Fe(III).

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ДИТИОКАРБАМАТНО- ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА(III)–РТУТИ(II)

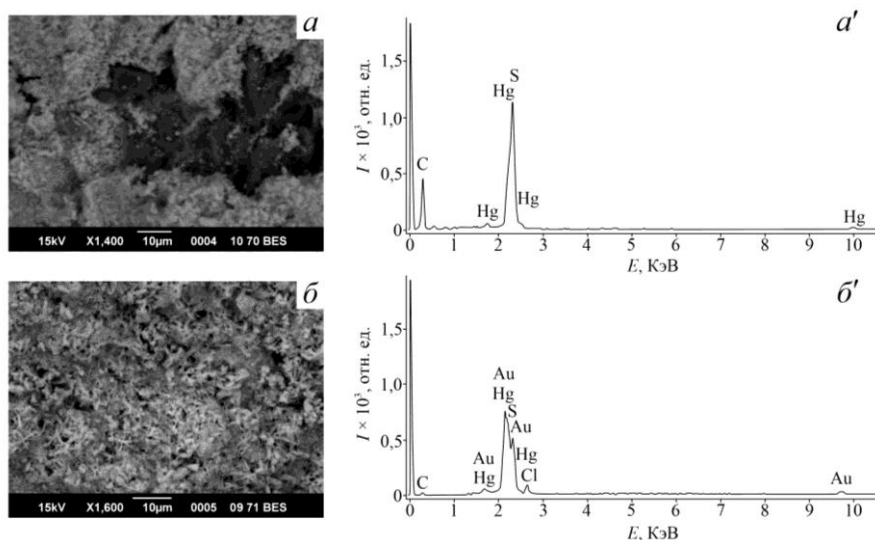
А.В. Иванов¹, О.В. Лосева¹, Т.А. Родина²

¹*Институт геологии и природопользования ДВО РАН,
г. Благовещенск, Россия*

²*Амурский государственный университет, г. Благовещенск,
Россия*

alexander.v.ivanov@chemist.com

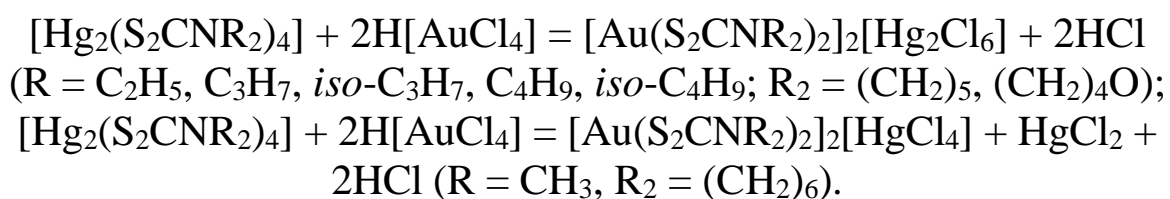
Методом хемосорбционного синтеза получены новые гетерометаллические комплексы золота(III)–ртути(II) ионного типа, включающие дитиокарбаматные лиганды диалкилзамещенного и циклического строения, общего состава $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]_2\text{X}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{iso-C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{iso-C}_4\text{H}_9$; $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_5, (\text{CH}_2)_6, (\text{CH}_2)_4\text{O}$; $\text{X} = [\text{HgCl}_4]^{2-}, [\text{Hg}_2\text{Cl}_6]^{2-}$). В качестве исходных комплексов-хемосорбентов использовали дитиокарбаматы ртути(II), полученные количественным осаждением катионов Hg^{2+} из водных растворов соответствующими дитиокарбамат-ионами. Свежеосажденные сорбенты представляют собой объемные творожистые осадки белого или светло-желтого цвета, энергодисперсионные спектры которых включают спектральные пики Hg, C, S (см. рисунок).



Размер и форма частиц (*a*, *б*) и энергодисперсионные спектры (*a'*, *б'*) соединений $[\text{Hg}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\}_4]$ (*a*, *a'*) и $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\}_2]_2[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]$ (*б*, *б'*)

При взаимодействии осадков комплексов ртути(II) с растворами $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ в 2 М HCl уже в первые минуты отмечается углубление их окраски до золотисто-желтой с одновременным обесцвечиванием рабочих растворов золота(III). Процесс хемосорбционного взаимодействия протекает довольно быстро и уже через 30 минут степень связывания золота из растворов в твердую фазу составляет 86,77–99,49%. Наблюдаемые изменения указывают на образование в исследуемых хемосорбционных системах новых соединений. По данным электронной растровой микроскопии связывание золота(III) сопровождается переформированием осадков-хемосорбентов с изменением как размера, так и формы частиц. Энергодисперсионные спектры обсуждаемых образцов, наряду с пиками Hg , C , S , включают пики Au и Cl , что указывает на качественное изменение химического состава твердой фазы (см. рисунок).

Фиксация золота(III) из раствора в 2 М HCl протекает: а) по механизму хемосорбции (формальное присоединение двух молекул AuCl_3 каждой биядерной молекулой $[\text{Hg}_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)_4]$) и б) включая частичный ионный обмен (с высвобождением в раствор половины металла хемосорбента), с образованием в качестве индивидуальных форм его связывания двух типов комплексов золота(III)–ртути(II). Соответствующие гетерогенные реакции могут быть представлены следующим образом:



Кристаллические структуры и принципы супрамолекулярной самоорганизации девяти новых препаративно выделенных гетероядерных дитиокарбаматно-хлоридных комплексов золота(III)–ртути(II) установлены методом РСА. По данным СТА изучен характер протекания термической деструкции комплексов, идентифицированы финальные продукты термоллиза и выявлены условия количественной регенерации связанного золота.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Президиума ДВО РАН (проект № 15–I–3–001).

ПОЛУЧЕНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Я.О. Иванова, А.В. Беспалов

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

В последнее время отмечается растущий научный интерес к металлам в наноразмерном состоянии, что связано с появлением у них ряда полезных свойств. Широко известна высокая бактерицидная активность наночастиц серебра [1], а также каталитические свойства наночастиц металлов платиновой группы [2]. Актуальной проблемой является получение устойчивых золей металлов, так как из-за процессов агрегации и окислительного растворения наночастиц во многих случаях происходит частичная или полная утрата их полезных свойств. Особый интерес представляет получение агрегативно устойчивых органозолов металлов, так как данные системы в большинстве случаев существенно менее устойчивы, чем гидрозоли.

Целью данной работы являлось получение золей серебра и палладия в среде изопропанола, диметилформамида и диметилсульфоксида, стабилизированных неионогенными полимерами различного строения. В результате проведенных исследований было установлено, что размер и дисперсность образующихся частиц серебра существенно зависят как от природы растворителя, так и от структуры стабилизирующего полимера. Показано, что простые полиэфиры разветвленного строения более эффективны в качестве стабилизаторов, чем линейные полиэфиры с близкой молекулярной массой. Изучено влияние концентрации стабилизатора на устойчивость получаемых золей.

1. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // Успехи химии. 2008., Т. 77., № 3., С. 242–269.

2. Губин С.П. Наночастицы палладия // Рос. хим. журн. 2006., Т. 50., № 4., С. 46–54.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ТОНКОПЛЁНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЕРБИЯ(III) С НЕКОТОРЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

*А.А. Капустина, А.А. Николаев, Ф.А. Колоколов,
А.И. Офлиди*

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

В настоящее время актуальной является задача поиска новых менее энергоёмких источников освещения и средств отображения информации. Примером такого устройства может служить OLED (organic light emitting diode) – сложная многослойная структура, состоящая из множества тонких слоёв. Важным элементом диода является тонкоплёночный люминесцентный слой, изучение свойств которого перед непосредственным применением в устройстве представляет значительный интерес для предсказания свойств диода в целом.

Целью работы было изучение фотолюминесценции комплексных соединений тербия(III) с 2-бензоилбензойной ($Tb(BBz)_3$), 2-фенилоксибензойной ($Tb(PhBz)_3$) и парадодецилоксибензойной ($Tb(PDOBz)_3$) кислотами в тонких плёнках.

Было установлено, что получить пленки индивидуальных соединений с качественной морфологией (отсутствие дефектов толщины, и кристаллических вкраплений) возможно только с применением $Tb(PDOBz)_3$. Качественные пленки комплексов $Tb(PhBz)_3$ и $Tb(BBz)_3$ получали при допировании этих соединений в полимерную матрицу PVK.

Были определены оптимальные соотношения допируемых комплексов и полимера, которые составили 5:1 для $Tb(PhBz)_3$ и 2:1 для $Tb(BBz)_3$ (см. рисунок 1).

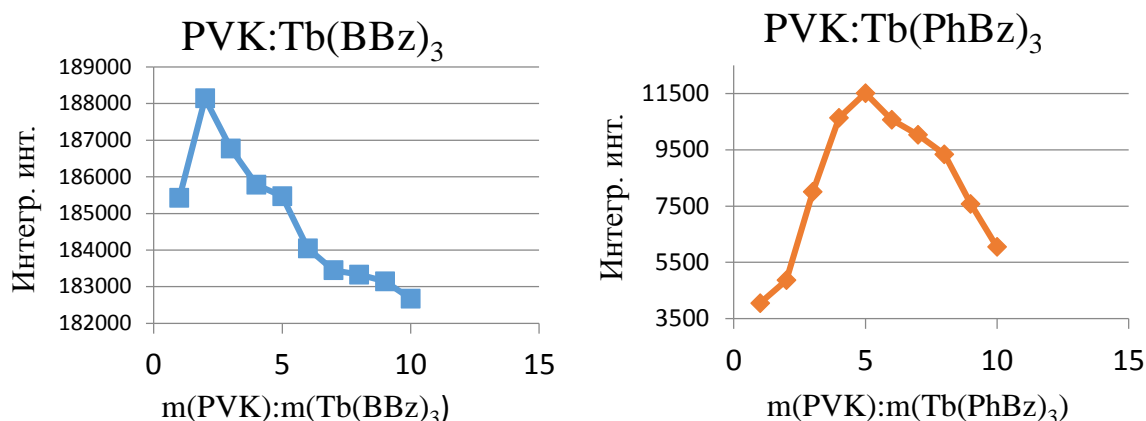


Рис. 1. Зависимости интегральных интенсивностей люминесценции плёнок от массового соотношения PVK: КС.

Изучение интенсивности люминесценции смешанных пленок PVK:Tb(BBz)₃ и PVK:Tb(PhBz)₃, а так же спектров возбуждения люминесценции допируемых комплексов со спектром люминесценции PVK (см. рисунок 2) позволило определить механизм переноса энергии возбуждения с полимерной матрицы на люминесцирующий комплекс (механизм Декстера).

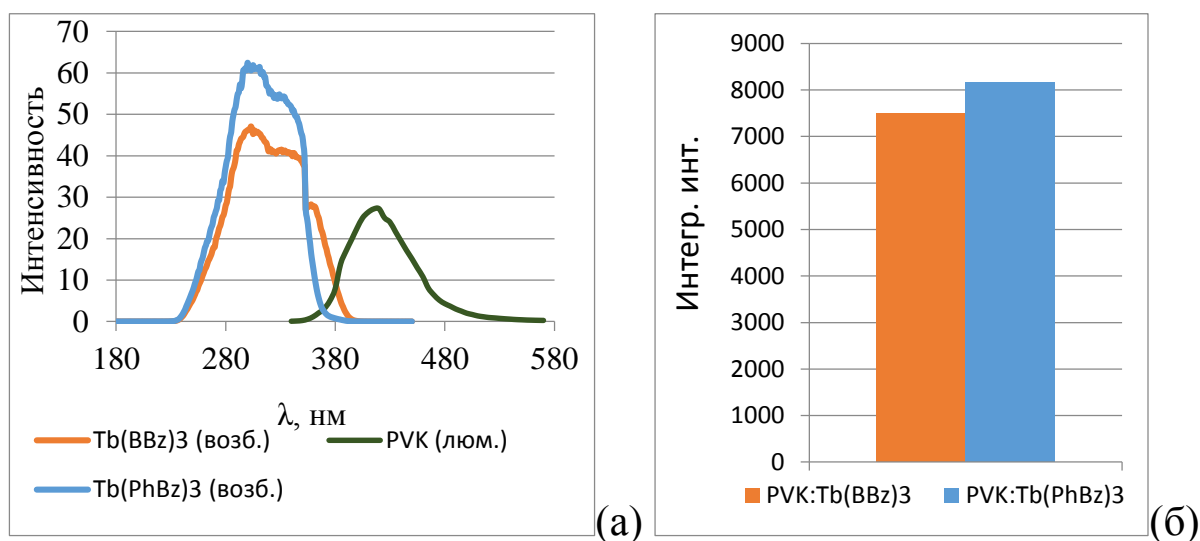


Рис. 2. Спектр люминесценции PVK и спектры возбуждения люминесценции комплексных соединений Tb(BBz)₃ и Tb(PhBz)₃ (а) и интегральная интенсивность люминесценции пленок PVK:Tb(BBz)₃ и PVK:Tb(PhBz)₃ (б).

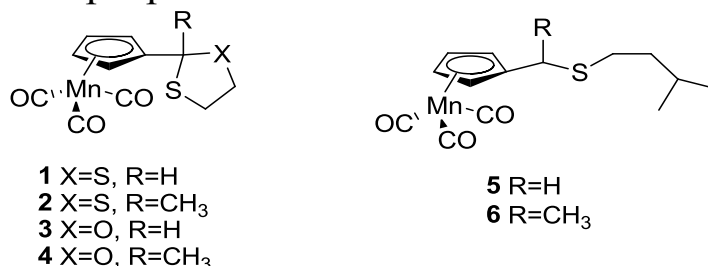
Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (Стипендия президента № СП-2681.2015.1)

ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ЦИКЛИЧЕСКИХ И АЦИКЛИЧЕСКИХ ТИОАЦЕТАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИМАНТРЕНА

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

*Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова, г. Москва, Россия
kellena80@mail.ru*

В последнее время активно изучаются полулабильные полидентатные металлические комплексы [1]. В литературе описаны примеры полулабильных 5-, 6-, 7- и 8-членных хелатных комплексов марганца [2–3], однако примеры комплексов марганца, координированных донорным фрагментом боковой цепи с образованием 4-членных комплексов не описаны. Известно, что соединения серы образуют стабильные координационные комплексы с металлами. В связи с этим нами была получена серия серосодержащих производных цимантрена, в которых атом серы расположен во 2 положении боковой цепи.



Облучение светло-желтых растворов соединений **1–4** приводит к образованию хелатных комплексов **7–10**, при этом атом серы координируется по атому марганца с образованием жестких 4-членных циклов. Анализ продуктов фотолиза и обратного термического процесса проводили с помощью ИК- и ЯМР-спектроскопии. Было установлено, что облучение трикарбониллов **1–4**, приводит к исчезновению полос, соответствующих СО-группам исходного трикарбонила ~2020, 1937 см⁻¹. Наряду с этим наблюдается появление и рост полос в ~1936, 1872 см⁻¹ для двух СО-групп образующегося дикарбонильного хелатного комплекса. Важно отметить, что наличие тиацетальных групп приводит к сильному батохромному сдвигу полосы поглощения у дикарбониллов **7–10** в

область с $\lambda_{\max}=470$ нм относительно исходных трикарбониллов **1–4**, максимум поглощения которых равен ~ 330 нм. А также инстинкции дикарбониллов **7–10** более чем в 3 раза превышают величину ϵ для трикарбониллов **1–4**. Мониторинг фотолиза **1–4** ЯМР-спектроскопией показал, что при переходе соединений **1–4** в соответствующие дикарбонильные хелаты **7–10** сигналы α -протонов Ср-кольца претерпевают слабopольный сдвиг, тогда как β -протоны смещаются в сильное поле так, что разница в хим. сдвигах возрастает в среднем до 2 м.д. Образующиеся комплексы **7–10** являются достаточно стабильными соединениями в закрытой инертной системе и практически не изомеризуются в исходные трикарбониллы даже в присутствии СО. При этом в ходе темновой реакции преимущественным оказывается процесс взаимодействия молекулы хелата с молекулой трикарбонила, в котором происходит равновесный процесс замещения внутренней координирующей группы внешним лигандом. При облучении ациклических тиолзамещенных производных цимантрена **5–6** образуются нестабильные полулабильные дикарбонильные хелаты **11–12**, время полупревращения которых в исходный трикарбонил составляет порядка 20–44 мин.

Работа выполнена при финансовой поддержке – Программ Президиума РАН ОХ-1 и П-8.

1. Akita M. Photochromic Organometallics, A Stimuli-Responsive System: An Approach to Smart Chemical Systems // Organometallics. 2011., V. 30., P. 43.

2. Tung T.T., Duke III C.B., Junker C.S., O'Brien C.M., Ross II C.R., Barnes C.E., Webster C.E., Burkey T.J. Linkage Isomerization as a Mechanism for Photochromic Materials: Cyclopentadienylmanganese Tricarbonyl Derivatives with Chelatable Functional Groups // Organometallics. 2008., V. 27., № 2., P. 289–296.

3. Kelbysheva E.S., Telegina L.N., Rodionov A.N., Strelkova T.V., Ezernitskaya M.G., Lokshin B.V., Loim N.M. Synthesis and Spectroscopic Studies of Photochromism of Bifunctional Derivatives of Cymantrene in Solution and Solvent-free // Eur. J. Inorg. Chem. 2016., V. 2016., № 35., P. 3767–3773.

ОСОБЕННОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ АНИЗОМЕТРИЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЕВРОПИЯ(III) С РАЗЛИЧНЫМИ ОСНОВАНИЯМИ ЛЬЮСА

*А.А. Князев, М.Е. Карякин, А.Т. Закарьяева,
Ю.Г. Галяметдинов*

*Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Россия
knjazev2001@mail.ru*

В настоящее время большое количество исследовательских групп занимаются синтезом и исследованием координационных соединений европия. Такие материалы широко востребованы в качестве красных излучателей в различных областях науки и техники. Особое внимание привлекают аддукты β-дикетонатов европия с различными основаниями Льюиса, обладающие высокой стабильностью и эффективным внутримолекулярным переносом энергии.

В работе было исследовано влияние оснований Льюиса на оптические и люминесцентные свойства тонких пленок на основе аддуктов β-дикетонатов европия (см. рисунок 1) [1].

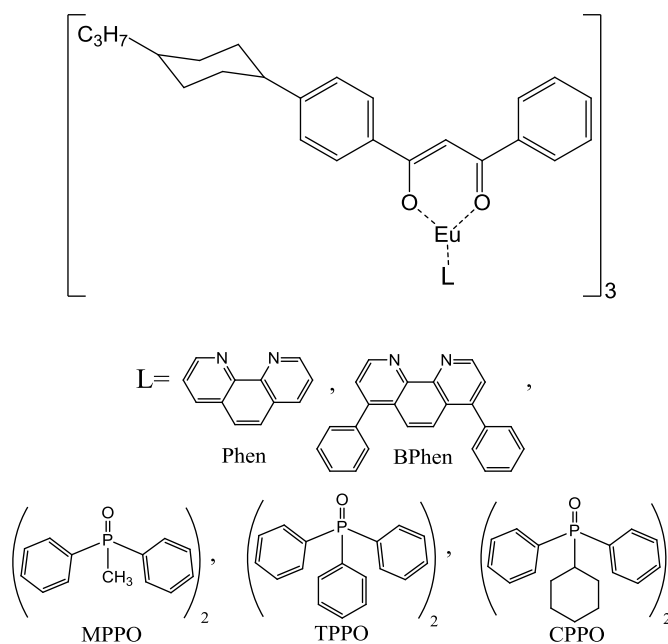


Рис. 1. Структурные формулы аддуктов β-дикетонатов европия с различными основаниями Льюиса.

В качестве β -дикетона был выбран анизометричный аналог дибензоилметана (DBM), содержащий в своей структуре циклогексановые и алкильные заместители. В качестве оснований Льюиса были использованы производные 1,10-фенантролина и фосфиноксидов. Полученные комплексы при охлаждении из изотропной фазы способны образовывать однородные пленки, прозрачные в видимой области спектра (см. рисунок 2а) и обладающие эффективной красной люминесценцией (см. рисунок 2б).

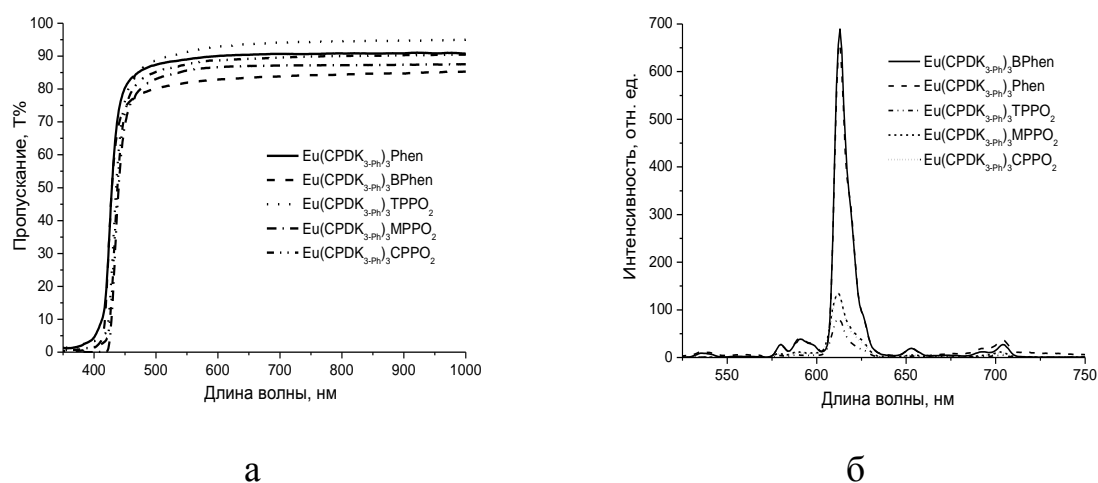


Рис. 2. Спектры светопропускания (а) и люминесценции (б) комплексов европия с различными основаниями Льюиса.

Показано, что существенный вклад в эффективность люминесценции вносят процессы межмолекулярного переноса энергии. Установлено, что межмолекулярный перенос энергии определяется надмолекулярной организацией молекул комплекса в пленке, регулируемой за счет варьирования оснований Льюиса.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ № МД-6102.2016.3

1. Knyazev A.A., Karyakin M.E., Romanova K.A., Heinrich B., Donnio B., Galyametdinov Yu.G. Influence of Lewis Bases on the Mesogenic and Luminescent Properties of Homogeneous Films of Europium(III) Tris(β -diketonate) Adducts // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017., № 3., P. 639–645.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Т.В. Коваль, Т.Б. Дробот, Р.В. Горохов, С.Л. Кузнецова,
Н.Н. Буков*

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
tatiana-koval85@mail.ru*

Композитные материалы в настоящее время широко применяются и постоянно совершенствуются. Для улучшения физико-химических свойств полимерных материалов применяют различные химические модификации, как наполнителей, так и эпоксидных связующих. Модификация приводит к образованию новых связей между наполнителем и эпоксидной матрицей, в результате чего увеличивается смачиваемость дисперсного наполнителя и адгезионная сила в композитном материале.

Нами использована модификация алюмосиликатного наполнителя с этоксиамином:

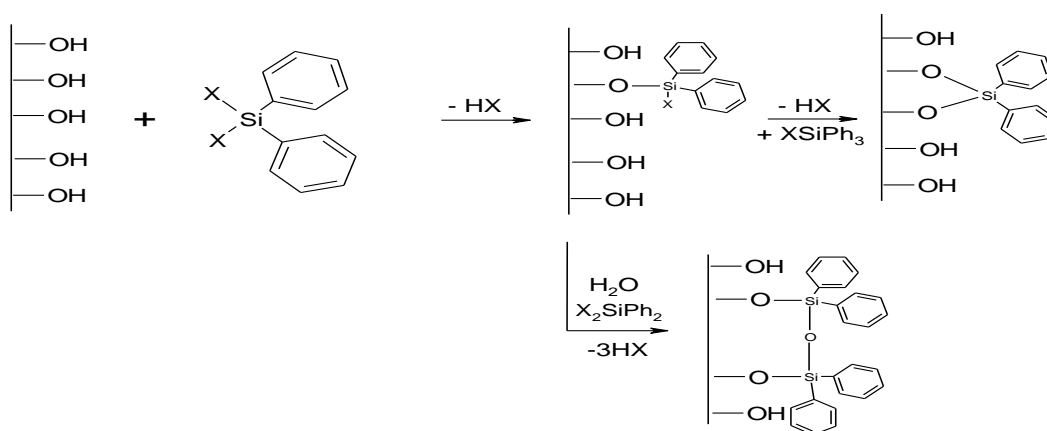


Рис. 1. Схема модификации поверхности наполнителя дифенилэтоксисиланом в присутствии сорбированной воды.

Использование полимерных композитных материалов на основе модифицированных наполнителей позволит улучшить механические характеристики материала, а также увеличить долговечность защищаемых металлических конструкций и сооружений.

СОСТАВ, ЭЛЕКТРОННОЕ И АТОМНОЕ СТРОЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С НАНОЧАСТИЦАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

А.В. Козинкин

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

Рассмотрены возможности рентгеновской эмиссионной и абсорбционной спектроскопии при исследовании состава, электронного и атомного строения наночастиц переходных металлов Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Pd, Pt, Au, стабилизированных различными полимерными матрицами.

Метод рентгеновской эмиссионной спектроскопии позволяет проводить диагностику взаимодействия атомов металлов с теми или другими лигандами, изучать взаимодействия атомов в объеме наночастиц и поверхностных атомов наночастиц с атомами стабилизирующих полимерных матриц и внешних сред, а также определять зарядовые и спиновые характеристики атомов переходных металлов, исследуемых металлокомплексов и металлосодержащих наночастиц.

Установлено, что взаимодействие химически активных поверхностных атомов наночастиц металлов с атомами стабилизирующих полимерных матриц приводит к изменению состава, электронного и атомного строения наночастиц. Наблюдаемые изменения в составе, электронном и атомном строении наночастиц существенным образом зависят от сорта атома переходного металла, от полимерной матрицы композитного материала, среды в которой происходит синтез наноматериала и от того, какие металлокомплексы выбраны в качестве прекурсоров для образования наночастиц при синтезе. Например, атомы Mn и Fe в основном образуют окисленные наночастицы, атомы Co и Ni окисленные или металлические наночастицы. Такие металлы как Cu, Pd, Pt, Au образуют хорошо структурированные металлические наночастицы.

Работа частично выполнена в рамках реализации Базовой части госзадания в сфере научной деятельности (№ БЧ 0110-11/2017-37).

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ДИПИКОЛИНАТА КАДМИЯ

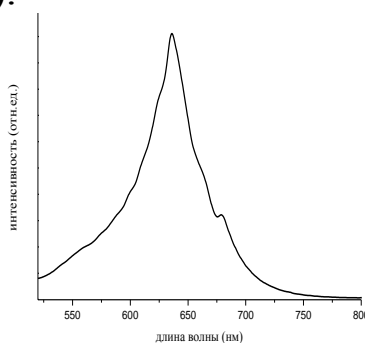
Ю.В. Кокунов, В.В. Ковалев, Ю.Е. Горбунова, С.А. Козюхин

Институт общей и неорганической химии

им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

kokunov@igic.ras.ru

При исследовании взаимодействия (2-Рy)C(O)C(O)(2-Рy) (**L**) с соединениями Cd(II) в различных условиях было найдено, что среда и природа анионов оказывают решающее влияние на состав и строение образующихся комплексов Cd(II). Реакцией диацетата кадмия с **L** в водноспиртовой среде выделены светложелтые пластинчатые кристаллы [Cd(pic)₂(H₂O)₂] \cdot H₂O (**I**). По данным РСА в структуре **I** реализуются дискретные комплексы [Cd(pic)₂(H₂O)₂]. Ион Cd²⁺ октаэдрически координирован двумя атомами N Рy-колец, двумя атомами O карбоксилатной группы и двумя атомами O(H₂O).



Спектр фотолюминесценции **I** ($\lambda_{\text{возб}} = 470$ нм).

Комплексы [Cd(pic)₂(H₂O)₂] объединены водородными связями O–H \cdots O. На рисунке показано, что в спектре фотолюминесценции **I** наблюдается яркая полоса эмиссии с максимумом при 620 нм, что соответствует красной области спектра. Можно полагать, что более жесткая внутренняя сфера металла приводит к уменьшению потерь энергии на безызлучательные внутрилигандные (π - π^* переходы) и уменьшению энергетической щели между π и π^* молекулярными орбиталями лиганда.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН “Научные основы создания новых функциональных материалов”.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА АДДУКТОВ БИС-АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА НИКЕЛЯ(II)

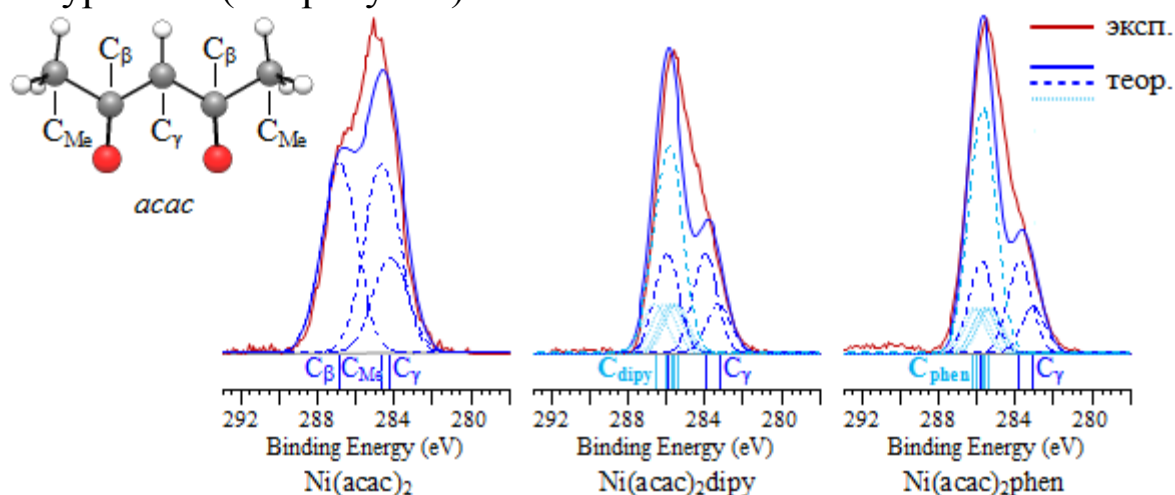
А.А. Комиссаров

Дальневосточный федеральный университет,

г. Владивосток, Россия

bezceller@mail.ru

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и моделированием в приближении теории функционала плотности (B3LYP/Def2-TZVPP) исследовано влияние дополнительного лиганда (2,2-дипиридила (dipy) и 1,10-фенантролина (phen)) на электронную структуру бис-ацетилацетоната никеля(II) (Ni(acac)₂). Оценка теоретических зарядов показала, что связывание нейтрального лиганда с бис-β-дикетонатом имеет ионную природу, перенос электронной плотности с этого лиганда не превышает 0,2 e [1]. Достоверность выводов, сделанных на основании моделирования, подтверждается корреляцией экспериментальных спектров с теоретическими, – в частности, C1s уровней (см. рисунок).



Экспериментальные и теоретические спектры C1s уровней бис-ацетилацетоната никеля и его аддуктов.

1. Komissarov A.A., Korochentsev V.V., Vovna V.I. The electronic structure of the adducts of nickel(II) and cobalt(II) acetylacetonate with 2,2'-dipyridyl by the method of quantum chemical modeling // Journal of Molecular Structure. 2016., V. 1106., P. 227–233.

INVESTIGATION OF INTERACTION OF INULINE WITH IODINE AND POTASSIUM IODIDE BY SPECTROMETRIC METHODS

*I.G Konkina¹, O.V. Shitikova², S.P. Ivanov¹, A.N. Lobov¹,
V.N. Kozlov³, Yu.I. Murinov¹*

¹Ufa Institute of Chemistry RAS, Ufa, Russia

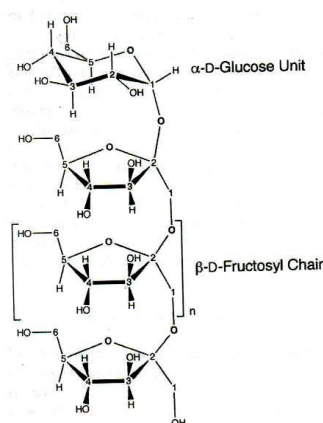
²Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia

*³Branch of the. K.G. Razumovsky Moscow State University of
Technology and Management, Meleus, Russia*

irkonk@anrb.ru

Complexes of iodine with polymers generally have low toxicity, a soft consistency, they are able to retain a considerable amount of iodine. The focus is drawn here to the natural polysaccharides which possess a high biological activity. They exhibit the properties of immunomodulators, are able to increase phagocytic index, effectively remove toxins from the body, are often compatible with food. Interaction with iodine was considered in systems with cyclodextrins, pectins, alginic acid, gellan gum, arabinogalactan and others.

In our work we studied interaction of iodine with polysaccharide inulin (PFI) [1]. PFI has a specific structure, that is able to serve highly likely as a matrix by a formation of inclusion compounds [2]. It is poly(2→1)-β-D-linked fructose which ends of α-D-(1→2) glycopiranoze:



The reaction mixtures have been studied by a spectrophotometric variant of isomolar series, that makes it possible to determine the composition of compounds, with were isolated and characterized by IR spectroscopy to confirm the formation of compounds with non-

covalent bonds. Iodine-containing complexes have been characterized also spectral methods. DEPT methods were used to establish the multiplicity of signals in the NMR spectra of ^{13}C , two-dimensional techniques of homo (^1H - ^1H COSY) and hetero (^1H - ^{13}C HSQC, HMBC) nuclear correlations – for the complete classification of the signals in the spectra.

Interaction of PFI with molecular iodine in aqueous solutions leads to the formation a compound with non-covalent bonds in which one iodine molecule is connected with two furanose rings (1). It is shown also the formation of ternary supramolecular compounds between the molecules of inulin, iodine and potassium iodide of composition In: I₂: KI = 4: 1: 2 (2) and 6: 1: 1 (3).

It should be noted, that in the formation of complex 2 take part both the five-membered and the six-membered rings in the chain of inulin, and iodide ions presumably interact with the hydroxyl groups at glycopyranose cycle, while iodine atoms of triiodide-ion – have linked with oxygen atoms at furanose cycles.

It is not fixed changes the chemical shifts of carbon nuclei of six-membered rings in the chain inulin for compound 4, which included no excess of iodide ions.

IR, NMR UV-VIS spectra were recorded on equipment at the Center for the Collective Use “Chemistry” of the Ufa Institute of Chemistry of the Russian Academy of Sciences.

1. Barclay T., Ginic-Marcovic M., Cooper P., Petrovsky N. Inulin – a versatile polysaccharide with multiple pharmaceutical and food chemical uses // *J. Excipients and Food Chem.* 2010., V. 1., № 3., P. 27–50.

2. Andre I., Maseau K., Tvarovska I., Putaux J.-L., Winter W.T., Taravel F.R., Chanzy H. Molecular and Crystal Structure of Inulin from Electron Diffraction Data // *Macromolecules.* 1996., V. 29., P. 4626–4635.

КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА И МЕДИ СО СПИРТАМИ БЕНЗИМИДАЗОЛЬНОГО И ИМИДАЗОЛЬНОГО РЯДОВ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И МАГНЕТОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

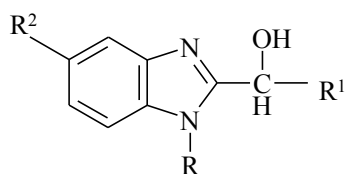
Ю.В. Кощненко¹, А.С. Бурлов¹, В.Г. Власенко², Т.А. Кузьменко¹,
Л.Н. Диваева¹, А.Т. Козаков², А.В. Никольский²

¹НИИ физической и органической химии ЮФУ,
г. Ростов-на-Дону, Россия

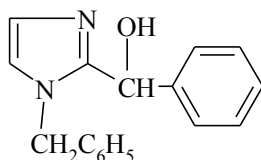
²НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону, Россия
yukoshch@ipoc.sfedu.ru

Производные бензимидазола, имидазола и гетероциклические азометиновые соединения, содержащие спиртовые группы, являются полидентатными лигандными системами, на основе которых могут быть получены моно-, би- и полиядерные комплексы с металлами, обладающие различными полезными функциональными свойствами.

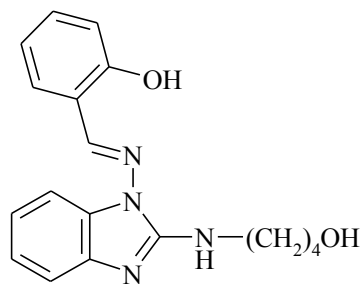
Нами получена серия лигандов **I–III**.



I a,b



II



III

а: R = 2-метилфеноксипропил, R¹ = CH₃, R² = H;

б: R = CH₃, R¹ = 4-метоксифенил, R² = OC₂H₅

Строение HL¹ (**Ia,b**), HL² (**II**) и HL³ (**III**) изучено методами элементного анализа, ИК-, ¹H ЯМР-спектроскопии.

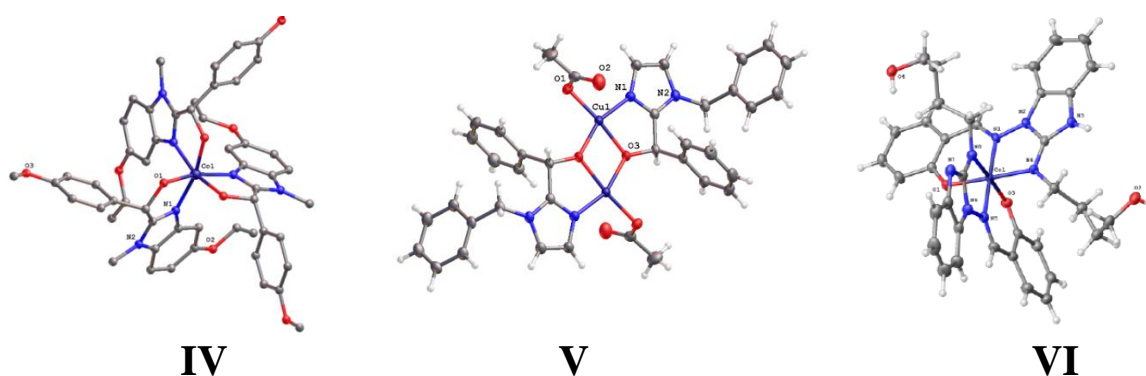
При взаимодействии соединений HL¹ с нитратом кобальта в спирте получены комплексы состава [Co(L¹)₃]²⁺·2(NO₃⁻) (**IV**), мооядерное строение которых подтверждено результатами магнетохимических измерений μ_{эфф} = 4,15 – 4,20 М.Б. при 294 К.

Лиганд HL² с ацетатом меди в спирте образует комплекс **V**, для которого μ_{эфф} = 0,72 М.Б. при 294 К и при понижении

температуры до 200 К становится диамагнитным, что свидетельствует об очень сильном антиферромагнитном взаимодействии в биядерной структуре **V**.

Азометин **III** вступает в комплексообразование как монодепротонированный лиганд. Комплекс **VI** имеет состав CoL^3_2 , $\mu_{\text{эфф}} = 2,09$ М.Б. при 294 К, что характерно для спин-спаренного октаэдрического (d^2sp^3) комплекса Co .

Строение комплексов **IV**, **V** и **VI** доказано методом РСА (см. рисунок). Димерная структура в соединении **V** образуется за счет мостиковых атомов кислорода спиртовых групп, а ацетатные группы монодентатно координированы к атомам меди.



Структуры молекул **IV**, **V** и **VI**

При выращивании кристаллов **VI** Co^{2+} может окисляться кислородом воздуха до Co^{3+} . Для проверки степени окисления кобальта получены рентгеноэлектронные спектры (РЭС) с поверхности образцов с помощью рентгеновского фотоэлектронного микроскопа ESCALAB 250. Все $\text{Co } 2p$ РЭС **VI** имеют максимумы, обусловленные электронными переходами с $\text{Co } 2p_{3/2,1/2}$ и их энергетические характеристики для исх. монокристалла **VI** соответствуют состоянию иона $\text{Co}^{2+}(2p^53d^8L^{-1})$. Со стороны высоких энергий основных максимумов РЭС проявляются сателлиты переноса заряда и их энергетическое положение и высокая интенсивность в случае размолотого кристалла и свежих мелкокристаллических порошков характерны для $\text{Co}^{3+}(2p^53d^7)$, в соответствии с данными РСА.

Работа выполнена в рамках реализации Базовой части госзадания в сфере научной деятельности (проект 4.5388.2017/БЧ).

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ КАЛИКСАРЕНОВ И ТИАКАЛИКСАРЕНОВ

Н.А. Крючкова

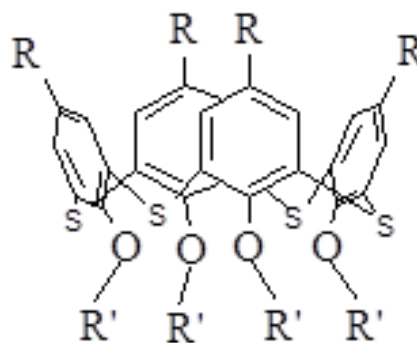
*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
г. Новосибирск, Россия*

knatali@ngs.ru

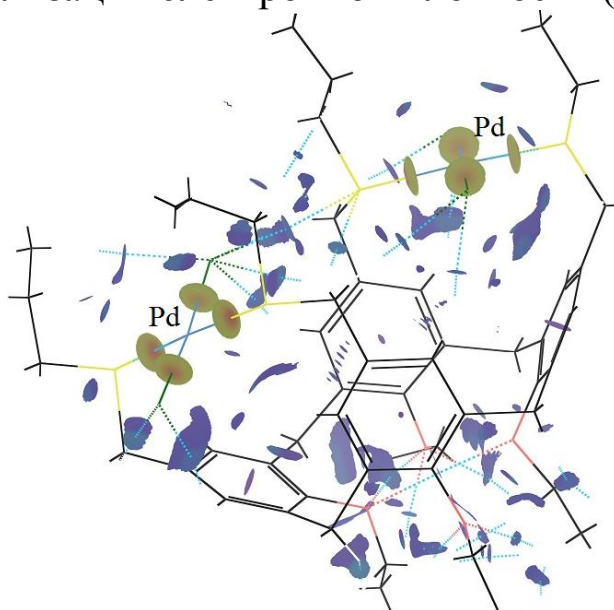
Повышенный интерес к изучению структуры каликсаренов (КА), их физико-химических свойств объясняется возможностью широкого практического применения данного класса соединений. Варьирование конформаций макроцикла и природы донорных атомов в структуре каликсарена дает возможность направленно менять селективность и эффективность комплексообразования.

Существенные отличия комплексообразующих и экстракционных свойств тиакаликсаренов (ТКА) от классических каликсаренов обусловлены наличием мостиковых атомов серы [1], влияющих на электронное строение ароматического ядра в целом и способных выступать в качестве дополнительных донорных центров [2]. ТКА, функционализированные фосфорильными группами, могут выступать как бифункциональные экстрагенты, одновременно извлекая металлы класса А, за счет координации РО-группами, и металлы класса Б, за счет координации мостиковыми атомами серы.

В работе проведено квантово-химическое изучение характера распределения электронной плотности ряда каликсаренов и тиакаликсаренов в различной конформации, в том числе дополнительно функционализированных фосфорильными группами в верхнем или нижнем ободе, а также комплексов Pd, Co на их основе. Квантовохимические расчеты электронной структуры изучаемых соединений были проведены в программных комплексах Jaguar 7.8, Schrodinger Inc., ADF2013 в рамках теории функционала плотности с гибридными функционалами B3LYP (базис M6-31G(TM)+*), BP86 (базис TZ2P). Топологический анализ функции распределения



электронной плотности $\rho(r)$ в оптимизированных структурах проведен методами квантовой теории атомов в молекулах (QTAIM) и локализации электронной плотности (ELF).



Изоповерхности градиента электронной плотности ($s = 0,3$ a.u.) для нековалентных взаимодействий в комплексе каликс[4]арентиоэфира с палладием.

Целью данной работы является получение основных количественных и качественных закономерностей распределения электронной плотности в зависимости от природы (тия)каликсарена (тип донорных групп, конформация, природа мостиковых групп). На основании квантовохимических расчетов получены данные о зарядовом состоянии атомов, электронной плотности и определены донорные и акцепторные характеристики отдельных атомов в изучаемых молекулах ТКА и КА. Результаты квантовохимических расчетов сопоставлены с данными, полученными методами рентгеноэлектронной и рентгеновской спектроскопии.

1. Morohashi N., Narumi F., Iki N., Hattori N., Miyano S. Thiacalixarenes // Chem. Rev. 2006., V. 106., P. 5291–5316.

2. Agrawal Y.K., Pancholi J.P. Analytical applications of thiacalixarenes: A review // Ind. J. Chem. 2007., V. 46A., P. 1373–1382.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ(II) С 2,6-ДИТИОЛ-4-МЕТИЛФЕНОЛОМ И ФЕНАНТРОЛИНОМ

К.А. Кулиев, Н.А. Вердизаде

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

Медь проявляет сильное сродство к обычным донорным атомам (O, N, S). Кроме аминов, фенольных или спиртовых оксисоединений применяются меркаптаны, тиокислоты и другие соединения. S-аналоги кислородсодержащих соединений наиболее реакционноспособны по отношению к меди [1].

Настоящая работа посвящена исследованию взаимодействия меди(II) с 2,6-дитиол-4-метилфенолом (ДТМФ) и фенантролином(Фен). Оптимальный рН, при котором оптическая плотность максимальна и постоянна, находится при рН = 6,7 – 7,9. При рН раствора ≥ 9 экстракция смешаннолигандного комплекса(СЛК) практически не наблюдается, что, видимо, связано с увеличением концентрации в водном растворе неэкстрагирующегося комплекса $[CuR_2]^{4+}$, так как диссоциация H_3R по второй сульфгидрильной группе продолжает возрастать. В качестве экстрагента использован хлороформ (степень экстракции – 98,2%).

Оптимальным условием образования и экстракции СЛК является $0,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л концентрация ДФ и Ам соответственно. СЛК меди с ДФ и Ам устойчивы в водных и органических растворителях и не разлагаются в течение трех суток, а после экстракции – больше месяца. Максимальная оптическая плотность достигается в течение 5 минут. Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании меди с дитиолфенолами и Ам наблюдается при 630 нм ($\epsilon_k = 3,45 \cdot 10^4$).

Стехиометрию исследуемых комплексов устанавливали методами сдвига равновесия и относительного выхода. Соотношение компонентов в РЛК Cu : ДТМФ : Ам = 1:1:1. Методом Назаренко было установлено, что комплексообразующей формой меди является Cu^{2+} . При этом

число протонов, вытесняемых им из одной молекулы ДТМФ, оказалось равным 1. Исчезновение ярко выраженной полосы при 2580 см^{-1} , наблюдаемой в спектре ДТМФ и появление в спектрах комплекса двух полос поглощения, одна из которых смещена в сторону меньших частот, говорит о том, что одна из $-\text{SH}$ групп участвует в образовании комплекса. Исчезновение полосы поглощения при 3460 см^{-1} показывает, что гидроксильная группа принимает участие в образовании связи с металлом. Обнаружение полос поглощения при 1370 см^{-1} указывает на наличие координированного фенантролина.

Термогравиметрическое исследование СЛК показало, что термическое разложение комплекса протекает в три стадии: при $60 - 120\text{ }^\circ\text{C}$ улетучивается вода, при $340 - 390\text{ }^\circ\text{C}$ разлагается Фен, а при $490 - 510\text{ }^\circ\text{C}$ – ДТМФ. Конечным продуктом термолиза комплекса является CuO . Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что донорное окружение меди в исследуемом комплексе составляют два атома азота, два атома кислорода и один атом серы ($\text{CuN}_2\text{O}_2\text{S}$). Таким образом, ионы меди в комплексе пентакоординированны, координационный полиэдр меди –тетрагональная пирамида. В экваториальной плоскости расположены один атом азота фенантролина, один атом кислорода воды, один атом кислорода ДТМФ и один атом серы ДТМФ. Вершину пирамиды составляет второй атом азота фенантролина.

На основании уравнений градуировочных графиков рассчитывали предел фотометрического обнаружения и предел количественного определения меди в виде СЛК [2]. Разработаны высокочувствительные, избирательные методики экстракционно-фотометрического определения меди в пищевых продуктах.

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

2. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия (физико-химические методы анализа). М.: Высшая школа. 1991., С. 250.

**ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА(III)
С 5-(4-ГИДРОКСИБЕНЗИЛИДЕН)-2,4-ТИАЗОЛИДИНДИОНОМ**

К.А. Кулиев, Н.А. Вердизаде, К.Р. Алиева
Азербайджанский государственный педагогический
университет, г. Баку, Азербайджан
kerim.kuliev.69@mail.ru

Нами изучена возможность применения 5-(4-гидроксибензилиден)-2,4-тиазолидиндиона(L) для фотометрического определения железа(III). Наилучшими экстрагентами оказались дихлорэтан, хлороформ и четыреххлористый углерод. При однократной экстракции хлороформом извлекается 97,5% железа в виде комплекса. Дальнейшие исследования проводили с хлороформом. Комплекс железа(III) экстрагируется в хлороформ в диапазоне рН = 3,8 – 5,2. Экстракция уменьшается как при уменьшении, так и при увеличении рН водной фазы.

Для выбора оптимальных условий изучено влияние концентрации реагирующих веществ, температуры и времени на образование окрашенного комплекса. Выход комплекса максимален при концентрации $8,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л L.

Комплекс железа с L устойчив в водных и органических растворителях и не разлагается в течение двух суток, а после экстракции – больше месяца. Максимальная оптическая плотность достигается в течение 5 минут. Комплекс устойчив при нагревании до 80 °С.

Степень извлечения не зависит от соотношения объемов водной и органической фаз в широком интервале (от 5:5 до 100:5), что позволяет проводить одновременное концентрирование и фотометрическое определение железа. Коэффициент концентрирования достигает 20.

Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании железа с L наблюдается при 535 нм. L максимально поглощает при 256 нм. Батохромный сдвиг составляет 279 нм.

Методом Назаренко было установлена, что комплексообразующей формой железа является FeOH^{2+} [1,2]. При этом число атомов водорода, вытесняемых им из одной молекулы L, оказалось равным 1.

Стехиометрию исследуемых комплексов устанавливали методами сдвига равновесия, относительного выхода Старика Барбанеля и прямой линии [3]. Все методы показали, что соотношение компонентов в комплексе составляет 1 : 2.

Изучение влияния посторонних ионов на фотометрическое определение железа показало, что определению железа с L не мешают ионы щелочных, щелочно-земельных элементов и редкоземельных элементов, а также Al, Ga(III), Tl(III), Pb(II), Ti(IV), Nb(V), Ta(V), цитрат-ион, F^- , Cl^- , J^- , Br^- , PO_4^{3-} , SO_3^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ не мешают определению железа. Мешающее влияние Mn(II), Co(II), Ni(II) и Cd(II) устраняли осаждением Fe(III) аммиаком.

Произведенные расчеты показали, что комплекс в органической фазе не полимеризуется и находится в мономерной форме. Экстракт комплекса железа подчиняется основному закону светопоглощения при концентрации 0,25 – 16 мкг/мл.

На основании уравнения градуировочного графика рассчитывали предел фотометрического обнаружения (ПрО) и предел количественного определения (ПрКО) железа в виде Fe-L.

На основании результатов фотометрического исследования железа(III) с L разработаны методики определения железа в различных объектах.

1. Назаренко В.А., Бирюк Е.А. Исследование химизма реакций ионов многовалентных элементов с органическими реагентами // Журнал аналитической химии. 1967., Т. 22., № 1., С. 57–64.

2. Назаренко В.А. Взаимодействие ионов многовалентных элементов с органическими реагентами // Тр. комис. по аналит. химии АН СССР. 1969., Т. 17., С. 22.

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

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

*А.Н. Кулясов¹, М.В. Клячина¹, Ф.А. Колоколов¹,
М.А. Магомадова², Х.К. Шапиева²*

¹*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия*

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

Комплексные соединения европия(III) и тербия(III) с ароматическими карбоновыми кислотами обладают эффективной люминесценцией в видимой области, однако из-за плохой растворимости этих комплексов в органических растворителях области их применения сильно ограничены. Введение алкильного заместителя в бензольное кольцо лиганда, во-первых, должно привести к увеличению растворимости комплексов в органических растворителях, во-вторых, увеличить вероятность образования аморфной пленки, что откроет перспективу для получения тонких пленок методом центрифужного полива и мономолекулярных слоев по технологии Ленгмюра-Блоджетт, так как молекула является дифильной.

В соответствии с этим перед нами стояла цель: получить комплексные соединения гадолия(III), тербия(III) и европия(III) с пара- и орто-алкилоксибензойными кислотами и определить их люминесцентные характеристики.

Первым этапом работы было получение орто- и пара-додецилоксибензойной, орто- и пара-октадецилоксибензойной кислот. Их синтез проводили в две стадии (см. рисунок). На первой стадии смешивали соответствующие алкилбромид и гидроксibenзальдегид в стехиометрических соотношениях в присутствии карбоната калия и иодида калия. Смесь кипятили в ацетоне в течение 86 часов. Образование алкилоксибензальдегида проверяли с помощью хромато-масс-спектрометрии. На второй стадии полученные альдегиды окисляли реактивом Джонса при температуре не выше 5 °С. После чего отфильтровывали кислоту, промывали спиртом и

сушили до постоянной массы. Структуру и чистоту кислоты устанавливали по ^1H ЯМР-спектрам.

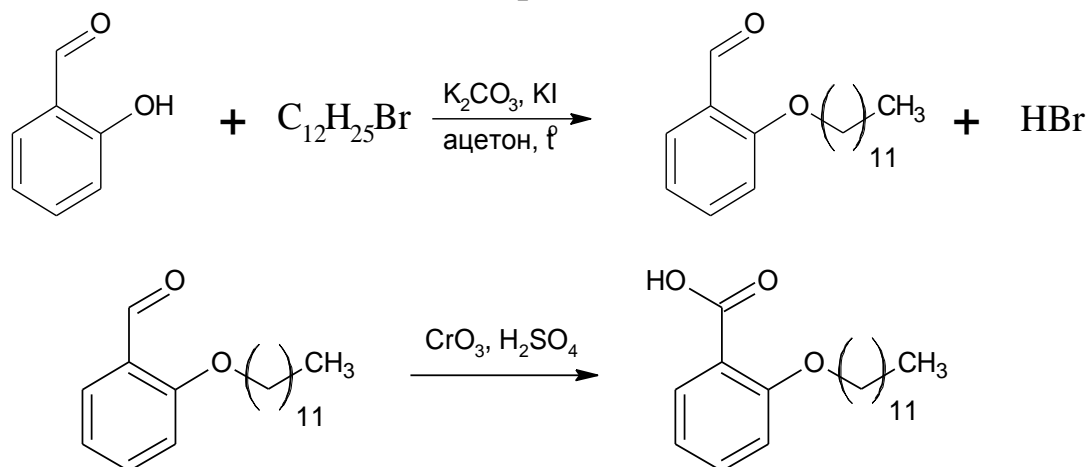


Схема синтеза орто-додecilоксibenзойной кислоты

Вторым этапом работы было получение комплексных соединений европия(III), тербия(III) и гадолиния(III) с синтезированными кислотами. Синтез проводили по стандартной методике путем растворения кислоты в спирте в присутствии щелочи, а затем медленного добавления спиртового раствора хлорида лантаноида при постоянном перемешивании. В результате выпадал осадок, который отфильтровывали, промывали спиртом и сушили до постоянной массы.

По данным термогравиметрического анализа и комплексонометрического титрования был определен состав комплексных соединений, который соответствует формуле – $[\text{LnL}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$. С помощью ИК-спектроскопии было доказано образование комплексного соединения, причем лиганд бидентатно координирован с ионом лантаноида по карбоксильной группе.

По экспериментальным данным было установлено, что интегральная интенсивность люминесценции комплексных соединений тербия(III) с орто-алкилоксибензойными кислотами выше интегральной интенсивности люминесценции комплексных соединений тербия(III) с пара-алкилоксибензойными кислотами в 1,3 раза.

**ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛЫ
ГЕМОГЛОБИНА С ВНУТРЕННЕЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ
МЕМБРАНЫ ЭРИТРОЦИТОВ НЕКОТОРЫХ
ЖИВОТНЫХ МЕТОДОМ АБСОРБЦИИ**

Н.Л. Лаврик¹, Т.Н. Ильичёва²

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

²*Государственный научный центр вирусологии и биотехнологии
«Вектор», г. Новосибирск, Россия
lavrik@kinetics.nsc.ru*

Гемоглобины, и в частности оксигемоглобин, являются одним из важнейших компонентов клеток эритроцитов крови. В связи с этим изучению структурных модификаций, деструкции и функциональных свойств различными физико-химическими методами, и, в частности, абсорбционным, посвящено множество работ и монографий [1–3]. В спектрах поглощения оксигемоглобин имеет три наиболее интенсивные полосы с максимумами на ~415 нм (полоса Соре), на ~545 нм и на ~580 нм.

Не смотря на многочисленность работ по изучению спектров поглощения оксигемоглобина, систематическая информация об изменении их спектральных свойств при лизисе эритроцитов практически отсутствует. В частности, отсутствует количественная информация об изменении положения максимумов полос и эффективности поглощения оксигемоглобина при лизисе эритроцитов. Изучение вопроса о влиянии лизиса на спектральные параметры оксигемоглобина представляется актуальным, поскольку эта информация могла бы служить простым не инвазивным способом определения степени лизирования эритроцитов, что представляется важным для мониторинга гемолиза.

Целью настоящей работы было изучение влияния лизиса эритроцитов из крови гуся, петуха и морской свинки на спектральные параметры полосы Соре. Изменений в спектре поглощения оксигемоглобина при лизисе клеток априори можно было ожидать, поскольку процесс лизирования может

сопровождаться изменением структуры белка и, соответственно, структуры белковых полостей, в которых находятся гемы. Этот процесс может, например, изменять длину координационной связи гем - белок. Изменение этого расстояния может приводить к изменению величины межмолекулярного взаимодействия гем - окружение. Соответственно, изменение энергии взаимодействия молекулы гема с окружением может изменить параметры электронного спектра поглощения оксигемоглобина (положение максимумов и коэффициенты молярного поглощения).

В работе установлено, что положение максимумов полосы Сорс для лизированных образцов эритроцитов из крови петуха, гуся относительно исходных образцов эритроцитов смещается в коротковолновую область спектра. Для эритроцитов морской свинки сдвига полосы не наблюдается. При интерпретации коротковолнового сдвига полосы Сорс рассмотрены следующие факторы, которые могут обуславливать этот эффект: физические – изменение угла наклона фона спектра поглощения, наличие ядра в эритроците, изменение величины диэлектрической постоянной; химический – возможность образования метгемоглобина и гемихрома. Показано, что вклад в коротковолновый сдвиг этих факторов мал и его при интерпретации можно не учитывать. Предложена гипотеза, согласно которой коротковолновой сдвиг обусловлен образованием свободных молекул оксигемоглобина при диссоциации комплекса оксигемоглобин - внутренняя поверхность мембраны эритроцита. В рамках этой гипотезы также непротиворечиво объясняются различия в положении максимумов полосы Сорс для разных животных.

1. Блюменфельд Л.А. Гемоглобин // Соросовский журнал. 1998., С. 33.

2. Соловьев К.Н., Гладков Л.Л., Старухин А.С. и др. Спектроскопия порфиринов: колебательные состояния // Минск: Наука и техника. 1985.

3. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение. Под редакцией Т.Н. Сергеевой. М.: «Наука». 1987.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗОВАННОЙ (ТАЛОЙ) ВОДЫ

Н.Л. Лаврик

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

Уже в начале 60-х годов прошлого века был известен феномен талой воды. Под талой водой, если не оговорено особо, подразумевается вода, которая получается в результате плавления льда, приготовленного замораживанием приблизительно 50% исходной воды. Феноменом талой воды будем называть воду, применение которой оказывает стимулирующее влияние относительно обычной воды на рост растений, плодовитость животных (биология), на лечебные свойства (медицина) и т.д.

Талая вода во все времена рекомендовалась к употреблению и поэтому её экологический аспект весьма актуален. Об этом свидетельствуют многочисленные дискуссии на сайтах интернета. Активность обсуждения феномена талой воды чрезвычайно высока и, по-видимому, связана с тем, что биологические свойства этой воды непосредственно связаны с проблемами здоровья человека.

Однако, как ни странно, в современной литературе отсутствуют сообщения, посвящённые систематическому изучению феномена талой воды с позиций физической химии. В результате сложилась парадоксальная ситуация: биологи уверены в существовании феномена (рост урожайности сельскохозяйственных культур, повышение плодовитости животных и т.д.), врачи советуют пить талую воду и делать различные ингаляции. В то же время физ. химики (или хим. физики), принимая за феномен талой воды изменение её структуры, напротив, уверены в том, что этот феномен отсутствует, поскольку за пикосекундные времена любые возникшие неравновесные структуры в воде исчезают. Парадоксальность состояния с вопросом о свойствах талой воды усугубляется тем, что производственники уже проявляют значительный интерес к

выпуску аппаратов по производству талой воды, руководствуясь при этом соображениями, которые зачастую возникли из сомнительных данных.

Целью настоящего сообщения является сравнение ряда надёжно измеренных физико-химических параметров талой (перекристаллизованной) и исходной воды. Это сравнение показало, что количественно физико-химические параметры талой воды действительно отличаются от обычной. Эти различия могут иметь как постоянный, так и временный характер.

Конкретные параметры талой и исходной воды, которые будут рассматриваться, таковы:

1. Концентрация органических, неорганических примесей и частиц дисперсной фазы.
2. Концентрация тяжёлых изотопов.
3. Концентрация перекиси водорода.
4. Концентрация растворённых газов (кислород, углекислый газ).
5. Величина диэлектрической проницаемости.
6. Спектры поглощения.
7. Кислотно-щелочное равновесие.

Уже из перечисленных физико-химических параметров, объединяющихся одним понятием «чистота воды», «состав воды» и т.д., следует, что феномен свежерастаявшей воды, если таковой действительно имеет место, можно пытаться объяснить, находясь только в рамках представлений о величине концентраций перечисленных веществ, которые заведомо далеко не полные. Различия в концентрациях и могут являться причиной возникновения феномена свежерастаявшей (талой) воды. Перечисленные свойства (параметры) характеризуют примеси, всегда присутствующие в природной и технической воде. Соответственно ясно, что при обсуждении феномена «талая вода» вначале необходимо рассмотрение возможности объяснения связи между концентрациями различных примесей и целебными свойствами воды и только в случае отсутствия такого объяснения следует привлекать представления об особой «льдоподобной» структуре талой воды.

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ НА $K\alpha_{1,2}$ ЭМИССИОННЫЕ СПЕКТРЫ КИСЛОРОДА И ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ КАЛИКСАРЕНОВ И ТИАКАЛИКСАРЕНОВ

*С.А. Лаврухина¹, Л.Н. Мазалов¹, А.Д. Федоренко¹,
Г.И. Семушкина¹, В.Г. Торгов¹*

*¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
г. Новосибирск, Россия
x-rayspectroscopy@mail.ru*

Водородные связи во многом объясняют физические и химические свойства многих химических соединений, таких как вода и другие органические жидкости. В настоящее время важной проблемой является влияние водородных связей на электронную структуру различных соединений [1]. Выявлено различие в рентгеновских $OK\alpha_{1,2}$ эмиссионных спектрах кислорода воды в различных агрегатных состояниях. При этом рентгеновские $OK\alpha_{1,2}$ эмиссионных спектры воды в жидком и твердом состоянии схожи, тогда как в $OK\alpha_{1,2}$ -спектре молекулы воды наблюдается увеличение интенсивности в области спектра, отвечающей за водородные связи [1–3]. Подобные изменения в спектрах и электронной структуре в целом наблюдаются и для других органических жидкостей, таких как метанол, фенол и др.

В частности, проблема учета водородных связей возникает при изучении электронной структуры каликсаренов (КА) и тиакаликсаренов (ТКА), которые находят применение в различных областях химии, например, данные молекулы можно эффективно использовать в качестве синтетических рецепторов, в качестве переносчиков лекарственных средств, в процессах экстракции.

КА и ТКА могут находиться в различных конформациях, таких как конус, частичный конус, 1,3-альтернат и 1,2-альтернат. При этом внутримолекулярные водородные связи КА и ТКА стабилизируют конформацию конус. Предполагается, что при переходе каликс[4]арена от конформации конус к конформации альтернат разрываются водородные связи нижнего обода молекулы, что оказывает влияние на реакционную способность

данных соединений. Наличие или отсутствие водородных связей в рассматриваемых молекулах КА и ТКА оказывают влияние на характер распределения парциальных атомных плотностей области ВЗМО.

В данной работе рассмотрено влияние внутримолекулярных водородных связей ряда молекул КА и ТКА, находящихся в конформации конус (водородные связи нижнего обода) и 1,3-альтернат (разрываются водородные связи) на основе рентгеновских $K\alpha_{1,2}$ эмиссионных спектров кислорода. Выявлено, что при переходе каликс[4]аренов и тиакаликс[4]аренов от конформации 1,3-альтернат к конформации конус, так же, как и в случае воды и других модельных молекул (фенол, метанол) в рентгеновском $OK\alpha_{1,2}$ эмиссионном спектре наблюдается изменение интенсивности спектра в области сильно связанных ВЗМО.

1. Guo J.-H., Luo Y., Augustsson A., Rubensson J.-E., Sathe C., Agren H., Siegbahn H., Nordgren J. X-ray emission spectroscopy of hydrogen bonding and electronic structure of liquid water // *Physical Review Letters*. 2002., V. 89., № 13., P. 137402-1–137402-4.

2. Окотруб А.В., Юматов В.Д., Мазалов Л.Н. Рентгеновские спектры воды и льда // *Докл. АН СССР*. 1984., № 275., С. 1456–1459.

3. Окотруб А.В., Мазалов Л.Н., Юматов В.Д. Рентгеновские спектры и электронное строение молекул воды в газообразном, жидком и твердом состоянии // *ЖСХ*. 1984., Т. 5., № 6., С. 66–70.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕЗОГЕННЫХ β-ДИКЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ(III) В КАЧЕСТВЕ МАТЕРИАЛОВ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФОТОНИКИ

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

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

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

В докладе представлены важнейшие результаты многолетних исследований, направленных на создание новых люминесцентных материалов на основе мезогенных β-дикетонатных комплексов лантаноидов с уникальной молекулярной структурой. Данные соединения имеют ряд весомых преимуществ по сравнению с немезогенными аналогами: фото- и термостабильность, жидкокристаллические свойства, отсутствие кристаллизации, хорошая растворимость в органических растворителях и низкая температура размягчения. Это позволяет создавать из исходных порошков комплексов широкий спектр материалов: спин-коатинг пленки, застеклованные пленки, пленочные покрытия на стекле, полимерах и других технологических материалах и пленки, полученные путем допирования комплексов в различные полимерные матрицы. Создание подобных материалов мотивируется бурным развитием новых направлений в области молекулярной фотоники, ориентированных на разработку различных высокотехнологичных материалов и устройств: люминесцентных сенсоров (температуры, УФ-излучения, хемосенсоров), цифровых средств светооптической записи информации (например, оптических решеток), светотрансформирующих покрытий и т.д. Сегодня такие материалы и устройства востребованы во многих областях современной науки и техники: космической, автомобильной,

авиационной технике, сельском хозяйстве, химической и пищевой промышленности, мониторинге окружающей среды и др.

Особый интерес с точки зрения широкого прикладного использования представляют стеклообразные пленки, обладающие наряду с интенсивной монохроматической люминесценцией высоким оптическим качеством и полной устойчивостью к деструктивному воздействию УФ-света. Яркая особенность данных пленок состоит в том, что можно изменять технологию их закрепления и по-разному настраивать локальную структуру (на стадии приготовления). Это позволяет манипулировать оптическими свойствами пленок (например, шириной полосы поглощения) и управлять их фотофизическими свойствами с помощью внешних воздействий, таких как лазерное УФ-излучение и температура. Возможность управлять шириной полосы поглощения и фотофизическими свойствами, например, яркостью люминесценции стеклообразных пленок, имеет большую практическую значимость и открывает широкие перспективы для создания на их основе принципиально новых материалов и устройств молекулярной фотоники, затрагивающих множество прикладных областей.

Продемонстрирован целый ряд лабораторных прототипов материалов для создания эффективных светотрансформирующих покрытий, люминесцентных термосенсоров, многоцветных люминесцентных сенсоров УФ-излучения с возможностью «помнить» измеренное значение на протяжении нескольких месяцев, оптических сенсоров кислорода (работающих на новом эффекте повышения интенсивности люминесценции под действием УФ-облучения в присутствии кислорода) и др. На конкретных примерах показано, что полученные материалы легко могут быть внедрены в промышленные технологии.

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

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ КОМПЛЕКСОВ Cu(II) С 4,6-ДИМЕТИЛПИРИМИДИЛГИДРАЗОНОМ ДИАЦЕТИЛМОНОКСИМА

*В.Е. Лебедев, Ю.П. Туполова, Л.Д. Попов, И.Н. Щербаков,
С.И. Левченков, В.А. Четверикова*

*Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
tup_u@mail.ru*

Синтезирована новая лигандная система – продукт конденсации диацетилмонооксима и 2-гидразино-4,6-диметилпиримидина и комплексы Cu(II) на ее основе. Полученные соединения исследованы методами ИК- и ¹H ЯМР-спектроскопии, магнетохимии и РСА. Молекулярное строение гетарилгидразона показано на рисунке 1.

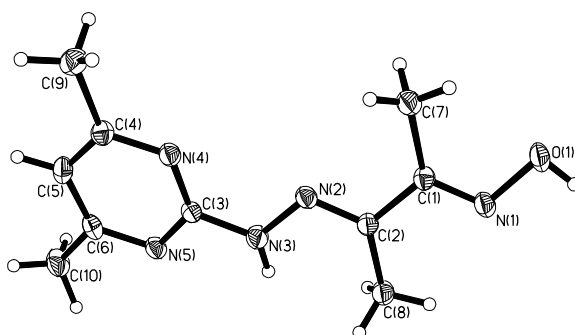


Рис. 1. Структура гетарилгидразона 1.

Гидразон 1 является потенциально двухосновной четырехдентатной лигандной системой, способной образовывать с переходными металлами разнообразные координационные соединения. Для исследования комплексообразующей способности гидразона 1 были получены комплексы с различными солями Cu(II). Показано, что при взаимодействии соединения 1 с хлоридом и бромидом меди(II) образуются моноядерные комплексы типа 2, в которых гетарилгидразон выступает как NNN-тридентатный лиганд в нейтральной форме. На основании данных РСА комплекса на основе бромида Cu(II) (см. рисунок 2) установлено квадратно-пирамидальное строение координационного узла данных металлохелатов.

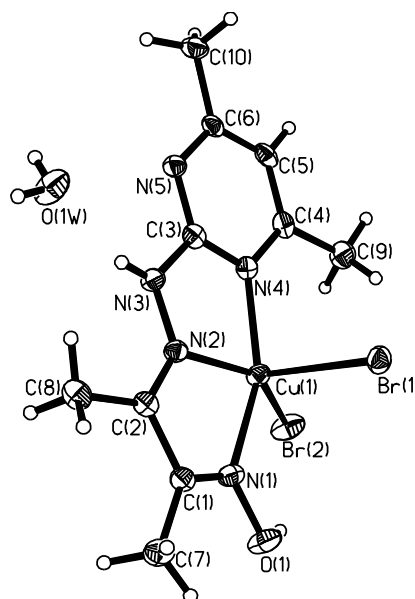
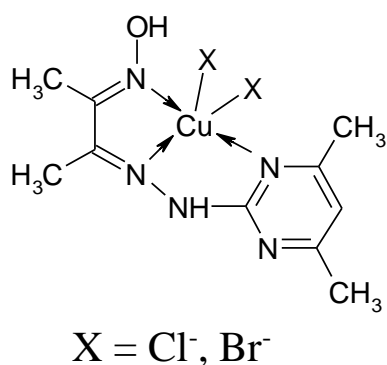
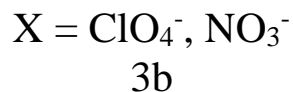
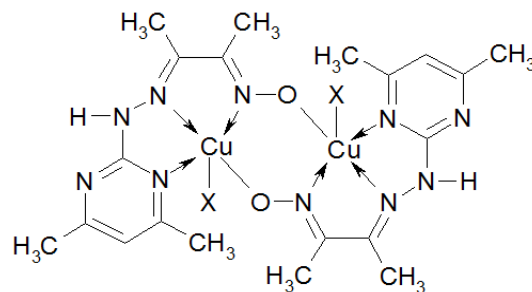
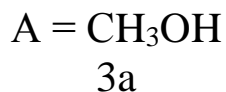
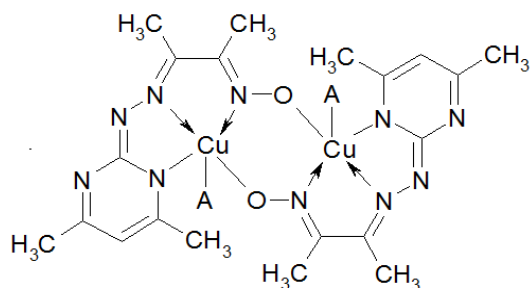


Рис. 2. Структура комплекса 2 ($X = Br^-$).

Комплексы меди(II), полученные взаимодействием гетарилгидразона 1 с ацетатом (типа 3a), нитратом и перхлоратом меди(II) (типа 3b), имеют димерное строение с мостиковыми N-O связями депротонированного оксимного фрагмента.



Магнетохимическое исследование показало, что в комплексах между ионами меди(II) реализуется обменное взаимодействие антиферромагнитного типа.

ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ АТОМ-АТОМНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ОСНОВЕ АДДИТИВНЫХ СХЕМ РАСЧЕТА ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ И ДИАМАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ

А.С. Лекомцев

*Российский университет кооперации, Волгоградский
кооперативный институт, г. Волгоград, Россия
a-lek@mail.ru*

Расчеты сорбционных и сольватационных процессов методом атом-атомных потенциалов (ААП) требуют применения большого количества парных потенциалов межмолекулярного взаимодействия. Получение их путем подгонки параметров под экспериментальные данные по методу [1] крайне сложно. Более приемлемо использовать некоторую стандартную, теоретически обоснованную схему расчета параметров таких потенциалов.

Потенциал ААП целесообразно представлять в форме Бакингема-Корнера [1]:

$$\varphi = -C_1 r^{-6} - C_2 r^{-8} + B \exp(qr) \quad (1)$$

Для оценки его параметров можно использовать методы, предложенные в [1]: C_1 – по формуле Кирквуда-Мюллера (2), C_2 – по формуле Маргенау (3), параметр B (4) выражается из условия равновесия $(\partial\varphi/\partial r)_{r=r_0} = 0$ через остальные параметры и равновесное расстояние r_0 взаимодействия атомов (сумма Ван-дер-Ваальсовых радиусов этих атомов), $q = 36 \text{ нм}^{-1}$ – принято среднее значение для ряда потенциалов.

$$C_1 = -6m_e c^2 \frac{\alpha_a \alpha_b}{(\alpha_a/\chi_a) + (\alpha_b/\chi_b)} \quad (2)$$

$$C_2 = \frac{45h^2}{32\pi^2 m_e} \alpha_a \alpha_b \left[\frac{1}{2 \left(\frac{\alpha_b/\chi_b}{\alpha_a/\chi_a} \right)_{+1}} + \frac{1}{2 \left(\frac{\alpha_a/\chi_a}{\alpha_b/\chi_b} \right)_{+1}} \right] \quad (3)$$

$$B = \frac{6C_1 \exp(qr_0)}{qr_0^7} \left(1 + \frac{4}{3} \frac{C_2}{C_1 r_0^2} \right) \quad (4)$$

Исходные данные [2] и результаты расчета значений C_1 и C_2 для отдельных атомов и групп родственных атомов приведены в таблице. Более тонкие эффекты, связанные с окружением данных атомов, могут быть учтены на основе общепринятых аддитивных схем расчета поляризуемости и диамагнитной восприимчивости, таких как схемы Эйзенлора и Паскаля [2].

Таблица 1

Поляризуемость, диамагнитная восприимчивость и параметры ААП взаимодействующих атомов

Атом	$10^{30} \cdot \alpha,$ м ³	$-10^{36} \cdot \chi,$ м ³	$10^{-6} \cdot C_1$ Дж·А ⁶ /моль	$10^{-6} \cdot C_2$ Дж·А ⁸ /моль
H (алкан)	0,43	3,7	0,629	1,16
C (алкан)	0,96	12,3	1,75	2,54
F	0,40	19,1	1,14	1,21
Cl	2,37	33,4	4,51	6,27
Br	3,52	50,8	6,78	9,32
I	5,51	74,1	10,3	14,6
N	0,92	9,3	1,47	2,45
O	0,60	7,7	1,09	1,60
Ne	0,398	11,95	1,01	1,13
Ar	1,63	32,2	3,60	4,40
Kr	2,48	46,5	5,36	6,67
Xe	4,01	71,4	8,48	10,7

Наблюдается единая корреляция (5) между коэффициентами C_1 и C_2 для рассмотренных атомов.

$$C_2 = 1,35 \cdot C_1 - 1,14E+04 \quad (5)$$

$$n = 12 \quad R^2 = 0,990 \quad s = 4,6E+05$$

Причина наличия такой корреляции пока не ясна и нуждается в дальнейшем изучении.

1. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия. 1975., 384 с.
2. Равдель А.А., Пономарева А.М. Краткий справочник физико-химических величин. 8-е изд. Л.: Химия. 1983., 231 с.

КОМПЛЕКСЫ 3D-МЕТАЛЛОВ С 6-ФЕНИЛ-3-ПИРИДИН-2-ИЛ-ТРИАЗИНОМ: ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ЦИТОТОКСИЧНОСТЬ

Е.В. Лидер^{1,2}

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

²*Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск,
Россия
lisalider@ngs.ru*

1,2,4-триазины как лиганды весьма перспективны в отношении синтеза биологически активных веществ, вследствие того, что существующие пестициды ряда 1,2,4-триазинов характеризуются низкой токсичностью, быстро разрушаются в природных условиях и не накапливаются в грунте. Исследования показали, что комплексы с производными 1,2,4-триазина проявляют сильную цитотоксическую активность и снижают жизнеспособность клеток эффективнее, чем цисплатин [1]. Данная работа посвящена комплексам ряда 3d-металлов с 6-фенил-3-пиридин-2-ил-1,2,4-триазином (L).

Были синтезированы комплексные соединения состава: $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Hal}_4]$ ($\text{Hal} = \text{Cl}^-$ (**1**), Br^- (**2**)), $[\text{NiL}_2\text{Cl}_2]$ (**3**), $[\text{ZnLCl}_2]$ (**4**), $[\text{ML}_2(\text{NO}_3)_2]$ ($\text{M} = \text{Cu}^{2+}$ (**5**), Cd^{2+} (**6**)), $[\text{ML}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Cu}^{2+}$ (**7**), Ni^{2+} (**8**), Co^{2+} (**9**)). С помощью рентгеноструктурного анализа изучены молекулярные и кристаллические структуры комплексов **1** (см. рисунок 1а), **3** и **6** (см. рисунок 1б). Показано, что лиганд координируется по бидентатно-циклическому типу атомами азота триазинового и пиридинового колец с образованием пятичленного металлоцикла.

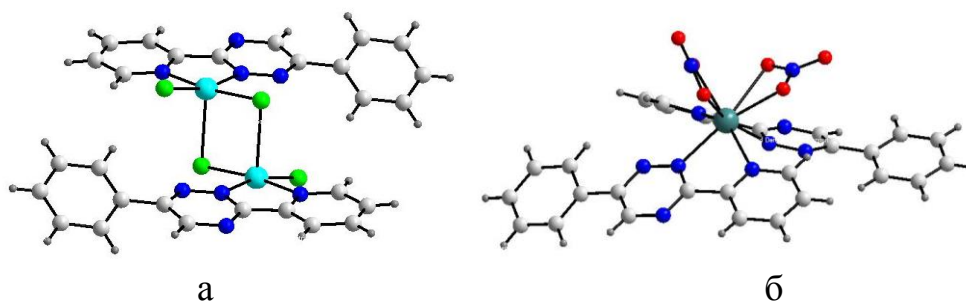


Рис. 1. Структуры комплексов $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Cl}_4]$ и $[\text{CdL}_2(\text{NO}_3)_2]$.

Полученные соединения охарактеризованы с помощью элементного и рентгенофазового анализа, ИК- и ЭПР-спектроскопии. Для комплекса $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Cl}_4]$ изучена зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$ в диапазоне температур 5–300 К. Для комплексов цинка и кадмия исследованы фотолюминесцентные свойства (см. рисунок 2).

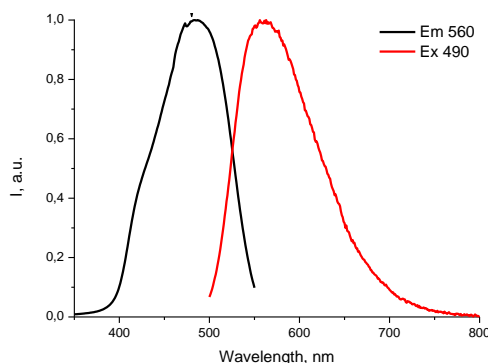


Рис. 2. Спектры ВЛ ($\lambda_{\text{em}}=560$ нм) и ФЛ ($\lambda_{\text{ex}}=490$ нм) для **6**.

Изучена цитотоксичность комплексов меди(II) на клеточных линиях Hep2 (клетки рака гортани). Показано, что комплексы проявляют цитотоксическую активность в разных диапазонах концентраций. Самую высокую цитотоксичность проявил димерный комплекс хлорида меди (см. рисунок 3).

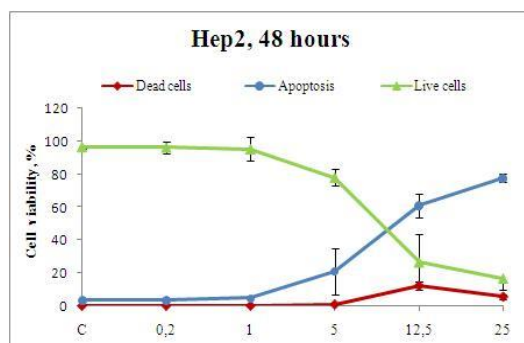


Рис. 3. Цитотоксическая активность комплекса $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Cl}_4]$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 16-33-00929, 16-33-00275).

1. Rubino S., Portanova P., Giammalva F., et al. Synthesis, structural characterisation and biological studies of new mononuclear platinum(II) complexes with sterically hindered heterocyclic ligands // *Inorg. Chim. Acta*. 2011., V. 370., I. 1., P. 207–214.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ СТРУКТУРНЫХ ФУНКЦИЙ ДИТИОФОСФАТНЫХ ЛИГАНДОВ В КОМПЛЕКСАХ МЕТАЛЛОВ ПО ДАННЫМ MAS ЯМР ^{31}P

О.В. Лосева^{1,2}, М.А. Иванов¹, Т.А. Родина²

¹*Институт геологии и природопользования ДВО РАН,
г. Благовещенск, Россия*

²*Амурский государственный университет, г. Благовещенск,
Россия*

losevao@rambler.ru

Для координационной химии дитиофосфатные (Dtph) лиганды представляют интерес в связи со структурным многообразием образуемых комплексов: моно-, би-, тетра-, гекса- и полиядерные (1D- и 2D-полимерного типа), что определяется различным способом координации дитиофосфатных групп. В составе комплексов они выполняют различные структурные функции: S-монодентатную, S,S'-бидентатно-терминальную, бидентатно-мостиковую или смешанную.

В настоящей работе выполнен сравнительный анализ анизотропии хим. сдвига ^{31}P , $\delta_{aniso} = \delta_{zz} - \delta_{iso}$, и параметра асимметрии, $\eta = (\delta_{yy} - \delta_{xx})/(\delta_{zz} - \delta_{iso})$, для Dtph комплексов металлов с различными типами структурной организации: мооядерных – никель(II), платина(II) [1], сурьма(V), тетрафенилсурьма(V) [2]; биядерных – цинк, кадмий, свинец(II); тетраядерных – цинк; гексаядерных – серебро(II) и полиядерных – цинк, кадмий, свинец(II), таллий(I), золото(I) [3], включающих Dtph лиганды со всеми структурными функциями.

Анализ данных ЯМР показывает, что изотропные хим. сдвиги ^{31}P (δ_{iso}) дитиофосфатных комплексов, включающих структурно-неоднородные Dtph лиганды, лежат в узком диапазоне 85,9–108,5 м.д., тогда как различия в значениях δ_{aniso} достигают многих десятков м.д. Таким образом, анизотропные параметры хим. сдвига ^{31}P гораздо чувствительнее к структурным функциям дитиофосфатных групп в составе комплексов различных типов структурной организации. Сравнительный анализ данных РСА и анизотропных параметров хим. сдвига ^{31}P позволяет заключить, что Dtph лиганды с различными

структурными функциями характеризуются индивидуальным набором параметров анизотропии хим. сдвига ^{31}P . При этом определяющий вклад в характер анизотропии хим. сдвига ^{31}P вносит величина валентного угла SPS дитиофосфатных лигандов. При малых значениях угла SPS, характерных для лигандов с S,S'-бидентатно-терминальной координацией, величина δ_{aniso} также принимает небольшие положительные значения ($\delta_{zz} > \delta_{yy}, \delta_{xx}$). При больших значениях угла SPS, в ионных соединениях или в комплексах с монодентатной или мостиковой координацией лигандов, δ_{aniso} имеет отрицательный знак ($\delta_{zz} < \delta_{yy}, \delta_{xx}$), при этом $|\delta_{aniso}| > +\delta_{aniso}$. Для полимерных комплексов отрицательное значение δ_{aniso} отражает преимущественно мостиковый или терминально-мостиковый характер координации DtpH лигандов комплексообразователем. В области отрицательных значений δ_{aniso} для DtpH лигандов существует взаимозависимость абсолютной величины (модуля) δ_{aniso} и валентного угла SPS: большему углу SPS соответствует большее значение $|\delta_{aniso}|$.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Президиума ДВО РАН (проект № 15-I-3-001).

1. Rodina T.A. et al. Crystalline *O,O'*-di-*sec*-butyl and *O,O'*-diethyl dithiophosphate platinum(II) complexes: Synthesis, ^{13}C and ^{31}P CP/MAS NMR, single crystal X-ray diffraction studies and thermal behaviour // *Polyhedron*. 2011., V. 30., № 13., P. 2210–2217.

2. Ivanov M.A. et al. Preparation and structural organisation of heteroleptic tetraphenylantimony(V) complexes comprising unidentately and bidentately coordinated *O,O'*-dialkyldithiophosphate groups: multinuclear (^{13}C , ^{31}P) CP/MAS NMR and single-crystal X-ray diffraction studies // *Inorg. Chim. Acta*. 2007., V. 360., № 9., P. 2897–2904.

3. Rodina T.A. et al. Supramolecular self-organisation and conformational isomerism of a binuclear *O,O'*-dipropyl dithiophosphate gold(I) complex, $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\}_2]$: Synthesis, ^{13}C and ^{31}P CP/MAS NMR spectroscopy, single-crystal X-ray diffraction study and thermal behaviour // *Spectrochim. Acta A*. 2015., V. 149., P. 881–888.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАШИНЫ-ДВИГАТЕЛИ ПРОГРЕССА В ПОСТИНДУСТРИАЛЬНОМ ОБЩЕСТВЕ

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

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

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

vlukov@mail.ru

Машина{механизм} молекулярного уровня размерности может быть определена как ансамбль определенного числа молекулярных компонентов, которые разработаны для реализации на выходе “машино-подобных” движений в результате соответствующего внешнего (на входе) возбуждения. Цель доклада состоит в отражении общего представления о современном состоянии исследований в области молекулярных механизмов и акцентировании внимания на достигнутых к настоящему времени результатах, в первую очередь полученных нобелевскими лауреатами по химии 2016 года: Ж.П. Соважем, Д.Ф. Стоддартом и Б.Л. Ферингой, и будущих потенциальных перспективах подобных исследований. Несмотря на достаточно большое число химических соединений, состав и строение которых могут изменяться за счет внешнего воздействия, определение “молекулярная машина” может быть применено только к таким системам, составляющие части которых способны к движению с относительно большими амплитудами. Гигантский прыжок вперед в этом направлении был осуществлен 1983 году, когда Жан-Пьер Соваж и его сотрудники в CNRS, Университете Луи Пастера, Страсбург, Франция, провели темплатный синтез, приведший к прямому получению катенанов и ротаксанов. Следующий мощный импульс в создании молекулярных машин реализовался в 1991 году, когда группой Джеймса Фразера Стоддарта в Университете Шеффилда, Великобритания, было показано, что ротаксано-циклофановое кольцо может действовать как молекулярный шаттл, способный двигаться между двумя гидрохиноновыми “станциями” вдоль оси. Начиная с конца 1990-х, все большее внимание стал привлекать прикладной аспект исследований. Например, группа Стоддарта получила сложное

ротаксановое устройство, названное “молекулярным лифтом”, в котором была достигнута высокая степень контроля движения плоскости между двумя “этажами”, отделенными расстоянием 0,7 нм (см. рисунок 1).

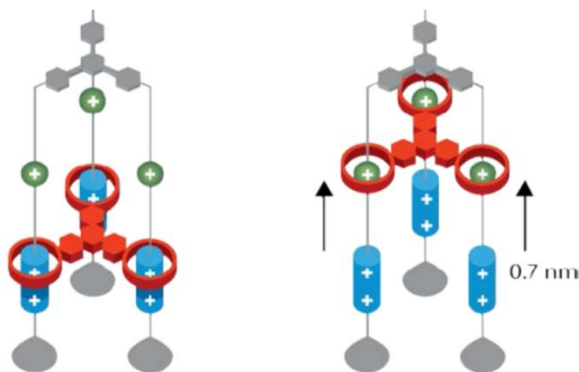


Рис. 1. Молекулярный "лифт" на основе ротаксанового производного.

Группой Б. Феринги была реализована “установка” молекулярного двигателя на поверхности металлического золота, на которой закреплялся “статор” устройства типа пропеллера со светууправляемой функциональностью (см. рисунок 2)

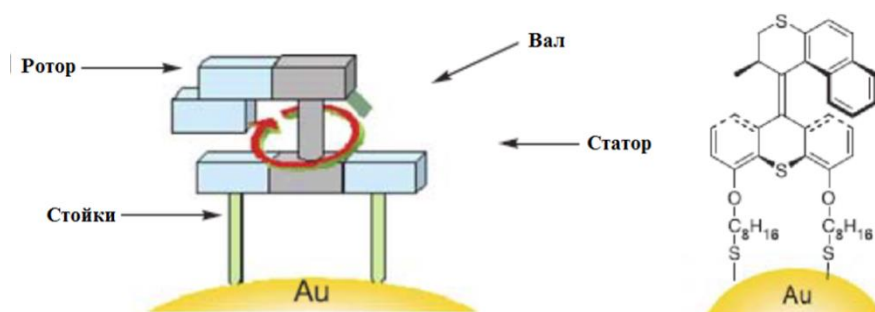


Рис 2. Молекулярный мотор, привитый на золотой поверхности.

И хотя по сравнению с машинами, которые изменили наш мир после индустриальной революции девятнадцатого столетия, молекулярные машины находятся все еще в стадии роста, мы в начале новой индустриальной революции двадцать первого столетия и можно уже с уверенностью констатировать, что молекулярная робототехника станет одним из главных направлений современного научно-технического прогресса.

ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ БОРА

И.Б. Львов, С.А. Тихонов, В.И. Вовна

Дальневосточный федеральный университет,

г. Владивосток, Россия

lvov.ib@dvfu.ru

Азотсодержащие аналоги β -дикетонатов бора обладают интенсивной люминесценцией, что определяет перспективы их использования в качестве лазерных красителей, активных компонентов солнечных коллекторов, биомолекулярных меток и оптических хемосенсоров. Установление зависимостей между оптическими свойствами комплексов и их электронной структурой открывает возможности для направленного синтеза новых люминофоров.

Наиболее достоверную информацию об электронном строении комплексов можно получить при совместном применении методов ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС) и квантовой химии. Хорошая корреляция экспериментальных и теоретических энергий свидетельствует о достоверности результатов моделирования.

В настоящей работе представлен анализ данных метода УФЭС и результатов расчетов в приближении теории функционала плотности (ТФП) для имидоиламидинатов и формазанатов бора, содержащих различные органические заместители в α -, β - и γ -положениях хелатного цикла и атома бора.

В лаборатории электронного строения и квантовохимического моделирования ДВФУ ранее получены ультрафиолетовые фотоэлектронные спектры 15 азотсодержащих хелатных комплексов бора [1–4]. Выбор расчетного метода основан на успешном применении приближения ТФП для интерпретации фотоэлектронных спектров β -дикетонатов бора [5]. Расчеты велись с помощью пакета квантовохимических программ Firefly 8.1.G с использованием трехпараметрического обменно-корреляционного функционала B3LYP и базисного набора

TZVPP.

Проведенные исследования показали, что в ряду азотсодержащих комплексов бора верхняя занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) имеет одинаковую природу, а орбиталь ВЗМО-1 определяется наличием неподеленных электронных пар атомов азота. Для имидоиламидинатных комплексов отсутствует заметное смешивание π -орбиталей хелатного цикла и ароматических заместителей, характерное для β -дикетонатов и формазанатов бора. Наличие атомов азота в конденсированном цикле приводит к стабилизации энергий электронов ВЗМО на 0,2–0,3 эВ и π -орбиталей бензольного цикла на 0,8–1,2. ВЗМО трех замещенных аза-бор-дипиридометилена коррелирует с орбиталью π_7 антрацена и акридина, поэтому в их УФЭ-спектрах наблюдается тонкая структура первой полосы. В ряду исследованных комплексов наблюдается хорошая корреляция экспериментальных и расчетных данных, что подтверждает достоверность полученных результатов.

1. Борисенко А.В. Электронное строение и фотоэлектронные спектры шестичленных хелатных комплексов бора со связью В-О и В-N // Дис. канд. хим. наук. Владивосток: ДВГУ физико-технический институт. 1990., С. 203.

2. Tikhonov S.A., Vovna V.I. Photoelectron spectra and electronic structure of boron dipropyl imidoylamidinates // J. Struct. Chem. 2015., V. 56., P. 446–453.

3. Tikhonov S. A., Vovna V. I., Borisenko A.V. Photoelectron spectra and electronic structure of nitrogen analogues of boron β -diketonates // J. Mol. Struct. 2016., № 1115., P. 1–7.

4. Tikhonov S.A., Vovna V.I., Borisenko A.V. Photoelectron spectra and electronic structure of nitrogen analogues of boron β -diketonates with aromatic substituents // J. Electron Spectr. Relat. Phenom. 2016., № 213., P. 32–38.

5. Osmushko I.S., Vovna V.I., Tikhonov S.A., Chizhov Y.V., Krauklis I.V. Application of DFT for the modeling of the valence region photoelectron spectra of boron and d-element complexes and macromolecules // Int. J. Quantum Chem. 2016., V. 116., P. 325–332.

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА ХЕЛАТНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ МЕТАЛЛОВ

*С.Н. Любченко¹, Г.А. Данюшина², П.Д. Дергулян²,
В.Г. Шишка², Ю.М. Бережной³, А.А. Кужаров⁴*

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

²АО ОКТБ «Орион», г. Новочеркасск, Россия

³Южно-Российский государственный политехнический университет, г. Новочеркасск, Россия

⁴Донской государственный технический университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

lyubchenko@sfede.ru

Представлены результаты исследования модификации полимеров, используемых в качестве матрицы при разработке композиционных материалов, хелатными комплексными соединениями Nd и Al, содержащими в лигандной сфере объемные *трет*-бутильные группы.

Исследовано влияние координационных соединений на термомеханические характеристики полимеров и степень кристаллизации. Изучено влияние добавок на коэффициент трения, твердость и линейный износ трущихся деталей при статической нагрузке.

На примере исследуемых образцов показано, что даже сверхмалые добавки комплексов неодима и алюминия улучшают триботехнические свойства полиэтилена ПЭ-277 по сравнению с исходными.

Улучшение свойств ПЭ-277 является, по-видимому, следствием структурной перестройки полимера, связанной переходом из аморфной фазы в кристаллическую.

Термомеханический анализ наглядно показывает повышение кристалличности исследуемых веществ при обработке порошка полимера растворами исследуемых веществ. Проведены триботехнические испытания, показывающие что обработка ПЭ комплексными соединениями Nd и Al способствует снижению коэффициента трения в 1,2–1,5 раза, а износостойкость увеличивается в 1,5–2 раза.

МЕРКУРОПРОИЗВОДНЫЕ ОРТО-ИНДОФЕНОЛОВ

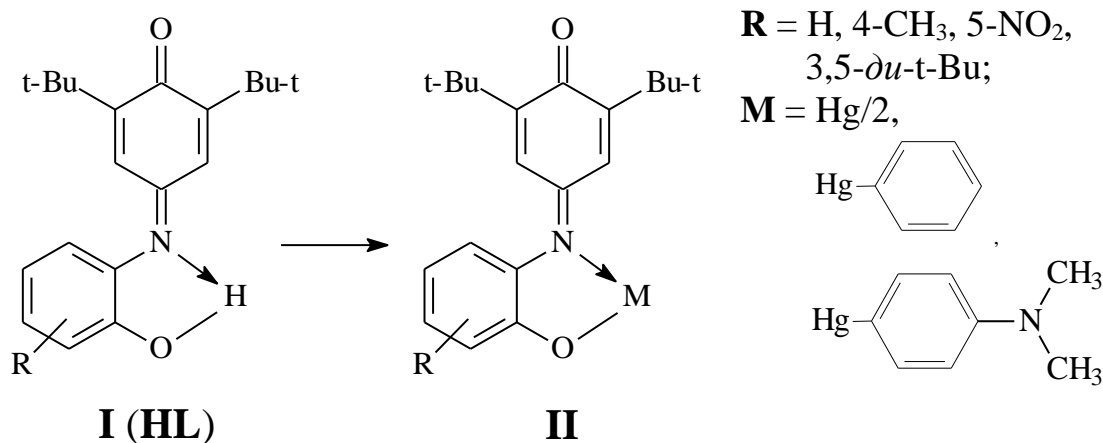
С.Н. Любченко, Ю.С. Ковалева

Южный федеральный университет,

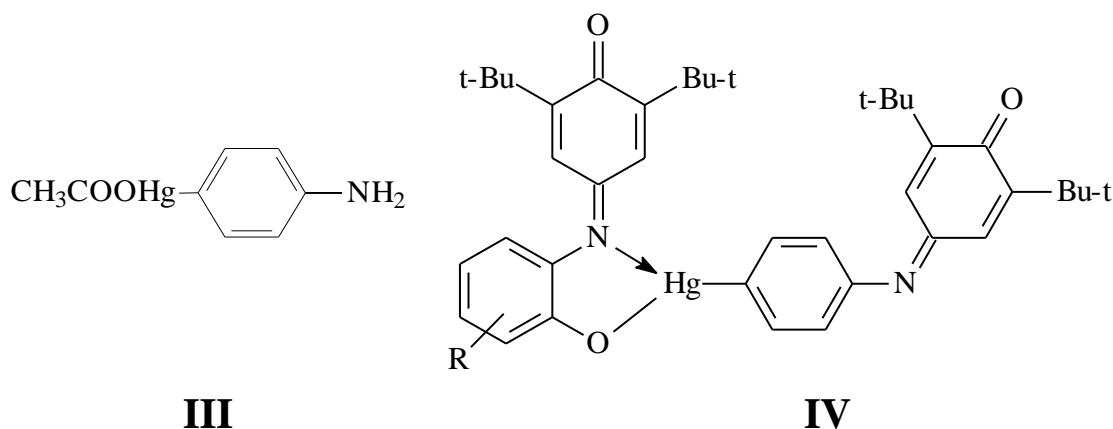
г. Ростов-на-Дону, Россия

lyubchenko@sfede.ru

При взаимодействии лигандов — *o*-индофенолов (I) с $\text{Hg}(\text{OAc})_2$, $\text{Hg}(\text{OAc})\text{C}_6\text{H}_5$ и $\text{Hg}(\text{OAc})\text{C}_6\text{H}_4\text{-N}(\text{CH}_3)_2$ образуются координационные соединения хелатного типа (II).



Однако при синтезе координационных соединений с *p*-аминомеркурацетатом (III) образуются соединения другого вида.



Анализ спектров ЯМР ^1H и сравнение их с подобными для (I) и (II) позволяет однозначно приписать им строение (IV).

Образование данных соединений является, вероятно, результатом першифизации части исходных лигандов при комплексорбразовании после хелатирования HL производным (III).

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ КАЛИКС[4]АРЕНОВ

Л.Н. Мазалов, С.А. Лаврухина, А.Д. Федоренко, В.Г. Торгов
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
г. Новосибирск, Россия
lm@niic.nsc.ru

Разработке технологий молекулярного распознавания (МРТ) на основе применения макроциклических соединений, селективных к отдельным комплексным формам металлов, в настоящее время уделяется большое внимание. В настоящее время МРТ-технологии используются при экстракционном выделении из высокоактивных радиоактивных отходов (ВАО) ряда основных групп актинидов и лантанидов, а также осколочных платиноидов (Pd, Rh, Ru) [1–3]. Перспективными молекулярными платформами для МРТ-технологий являются функционализированные каликс[4]арены (КА).

Характерной особенностью функционализированных каликсаренов (каликс[4]арен-фосфиноксидов – КФО; тиакаликс[4]аренов – ТКА; тиакаликс[4]арен-фосфиноксидов – ТКФО), рассматриваемых в настоящей работе, является наличие в их составе нескольких пространственно разделенных донорных центров, отвечающих за донорно-акцепторные взаимодействия.

Эффективность извлечения различных металлов в экстракционных процессах может быть проанализирована на основе рассмотрения возможных донорно-акцепторных взаимодействий экстрагент – экстрагируемое вещество. Предсказание вида образующихся экстракционных соединений и понимание процессов, протекающих при экстракции, невозможно без знания характера электронных взаимодействий между молекулами экстрагента и экстрагируемого соединения, а также особенностей электронного строения взаимодействующих объектов.

В настоящее время существует ряд возможных подходов, позволяющих на основе знания электронного строения молекул-экстрагентов предсказать строение продуктов, образующихся в результате экстракции [4]. Один из таких подходов основан на анализе характера распределения электронной плотности (заряды

на атомах) и строении пограничных молекулярных орбиталей, взаимодействующих соединений [4,5].

В настоящей работе рассмотрены результаты применения методов рентгеновской и рентгеноэлектронной спектроскопии совместно с методами квантовой химии для изучения электронного строения КА и их функционализированных производных, которые в настоящее время эффективно используются в экстракционных технологиях.

Показано, что ВЗМО изученных молекул КФО и ТКФО построены с большим парциальным вкладом $2p$ -АО атомов кислорода фосфорильной и гидроксильной групп, локализованных в верхнем и нижнем ободах молекул КА.

В случае ТКА и его фосфорилированных производных имеется вклад $3p$ -АО мостиковых атомов серы в пограничные ВЗМО. Рассмотрено взаимное влияние нижнего и верхнего ободов КФО и ТКФО. Рассматривается связь рентгеноэлектронных данных о зарядовом состоянии отдельных атомов в КА с характером распределения МЭП в изучаемых молекулах.

1. Торгов В.Г., Мазалов Л.Н., Костин Г.А., Ус Т.В., Корда Т.М., Крючкова Н.А., Коротаев Е.В., Федоренко А.Д., Драпайло А.В. Тиакаликс[4]арены: экстракция палладия и электронное строение // Журн. структ. химии. 2011., Т. 52., С. 738–745.

2. Мазалов Л.Н., Крючкова Н.А., Коротаев Е.В., Федоренко А.Д., Торгов В.Г., Костин Г.А., Кальченко В.И. Рентгеноэлектронное, рентгеноспектральное и квантово-химическое изучение электронного строения тиакаликс[4]аренов и каликс[4]арентиоэфиров // Журн. структ. химии. 2011., Т. 52., № 7., С. S40–S48.

3. Kostin G.A., Kruchkova N.A., Mazalov L.N. Torgov V.G., Drapaylo A.V. Influence of conformation on the electronic structure of thiacalixarenes according to DFT calculations and X-ray emission spectroscopy // J. Mol. Struct. 2011., Т. 1006., Р. 502–507.

4. Климман Г. Реакционная способность и пути реакции. М. : Мир. 1977.

5. Мазалов Л.Н., Юматов В.Д. Электронное строение экстрагентов. Новосибирск : Наука. 1984.

ЭЛЕКТРОННОЕ И АТОМНОЕ СТРОЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ МАРГАНЦА НА ПОВЕРХНОСТИ МИКРОГРАНУЛ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

*А.В. Максимова, А.В. Козинкин, В.Г. Власенко
НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону, Россия
anyuto4ka2006@rambler.ru*

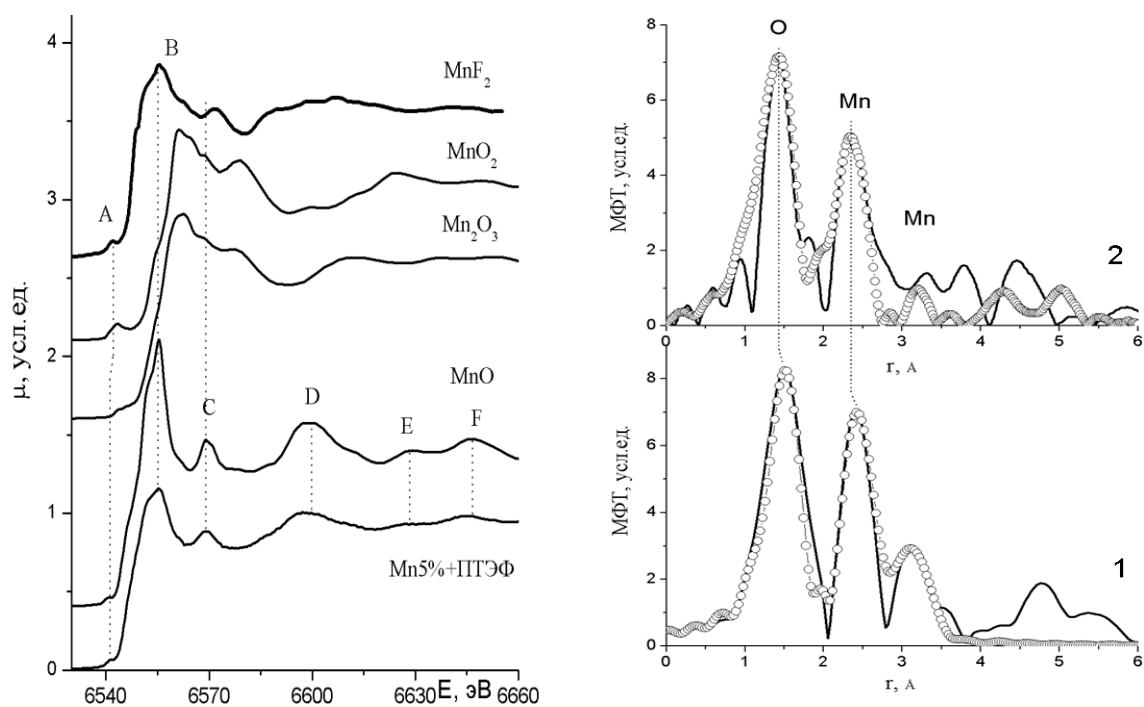
Электронное и атомное строение наночастиц марганца на поверхности микрогранул политетрафторэтилена (ПТФЭ) в композитных материалах исследовано методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии.

Наночастицы марганца синтезированы по стандартной методике из $(\text{Mn}_2(\text{CO})_{10})$ и имели концентрацию 5 мас.% по металлу в ПТФЭ. Рентгеновские MnK-края поглощения получены в режиме пропускания на EXAFS-спектрометре станции «Структурного материаловедения» в Курчатовском синхротронном центре.

На рисунке (левая панель) показаны нормированные XANES MnK-краев рентгеновских спектров поглощения образца композита Mn+ПТФЭ и соединений-стандартов: MnO, Mn_2O_3 , MnO_2 и MnF_2 . Видно, что положение MnK-края композита практически совпадает с положениями MnK-края соединений стандартов MnO и MnF_2 , что позволяет определить степень окисления атомов марганца в исследуемом Mn+ПТФЭ, которая близка к +2.

XANES MnK-краев Mn+ПТФЭ и стандарта MnF_2 только частично совпадают в области особенности спектра В, следовательно, только незначительная часть атомов марганца взаимодействует с поверхностными атомами фтора политетрафторэтиленовой матрицы, на поверхности которой стабилизированы исследуемые наночастицы.

Детали тонкой структуры XANES MnK-краев как по форме, так и по энергетическому положению особенностей спектров (А, В, С, D, Е и F) наилучшим образом совпадают для композита Mn+ПТФЭ и MnO, что позволяет сделать вывод о совпадении электронного и атомного строения этих двух соединений.



XANES MnK-краев нанокompозита Mn+ПТФЭ и соединений стандартов: MnO, Mn₂O₃, MnO₂ и MnF₂ (левая панель), МФТ EXAFS Mn+ПТФЭ (1), MnO (2). Эксперимент – сплошная линия, теория – пустые кружки (правая панель).

На рисунке (правая панель) представлены модули Фурье-трансформант (МФТ) EXAFS MnK-края образцов Mn+ПТФЭ и MnO. Проявление в МФТ нескольких КС указывает на формирование кристаллической структуры в наночастицах, близкой к структуре MnO (кубическая сингония $Fm\bar{3}m(225)$, $a=4,444 \text{ \AA}$). Полученные из подгонки параметры локального атомного окружения атомов марганца в нанокompозите Mn+ПТФЭ показывают величины близкие для объемно-центрированного кубического оксида марганца, что позволяет сделать вывод об образовании наночастиц MnO на поверхности микрогранул ПТФЭ.

Работа выполнена в рамках реализации Базовой части госзадания в сфере научной деятельности (№ БЧ 0110-11/2017-37).

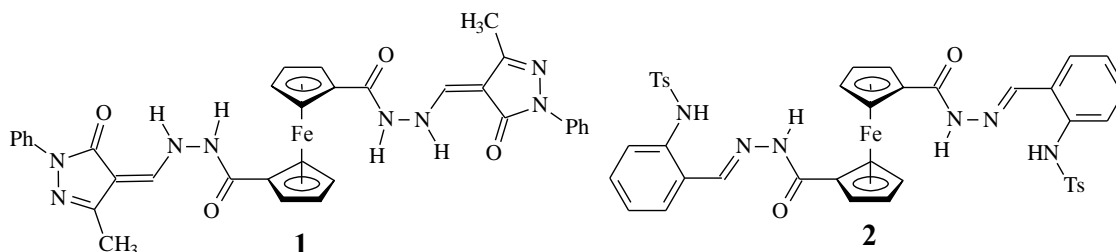
НОВЫЕ БИС-ГИДРАЗОНЫ НА ОСНОВЕ ДИГИДРАЗИДА 1,1'-ФЕРРОЦЕНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ

М.П. Марусич¹, Е.А. Распопова¹, А.Н. Морозов¹, Ю.О. Ткачева¹, С.И. Левченков^{1,2}

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

² Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия
el_ras@mail.ru

Синтезированы и исследованы новые лигандные системы – продукты конденсации 1-фенил-3-метил-4-формил-5-гидроксипиразола и 2-N-тозиламинобензальдегида с дигидразидом ферроцендикарбоновой кислоты типа **1** – **2**.



Соединения изучены методами ИК-, ЯМР- и электронной спектроскопии. Соединение **1** может существовать в виде трёх основных таутомерных форм, не считая смешанных: пиразолоново-гидразонной, гидроксипиразольно-гидразонной и пиразолоново- α -оксиазинной. Для соединения **2** возможны две основные формы – гидразонная и α -оксиазинная. Для оценки устойчивости таутомеров был проведен квантово-химический расчёт их полной энергии и геометрии в газовой фазе и в этанольном растворе (DFT/B3LYP/6-311G(d)). Результаты расчётов позволяют предположить, что соединение **1** существует практически исключительно в пиразолоново-гидразонной форме, а соединение **2** – в гидразонной. Этот результат хорошо согласуется со спектральными данными.

Гидразоны **1** – **2** (H₄L) вступают в реакции комплексообразования с ацетатами меди(II), никеля(II) и цинка(II), образуя комплексы состава M₂L, имеющие, по-видимому, полимерное строение.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЯМР СТРУКТУРЫ И ДИНАМИКИ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ: ТЕКУЩЕЕ СОСТОЯНИЕ

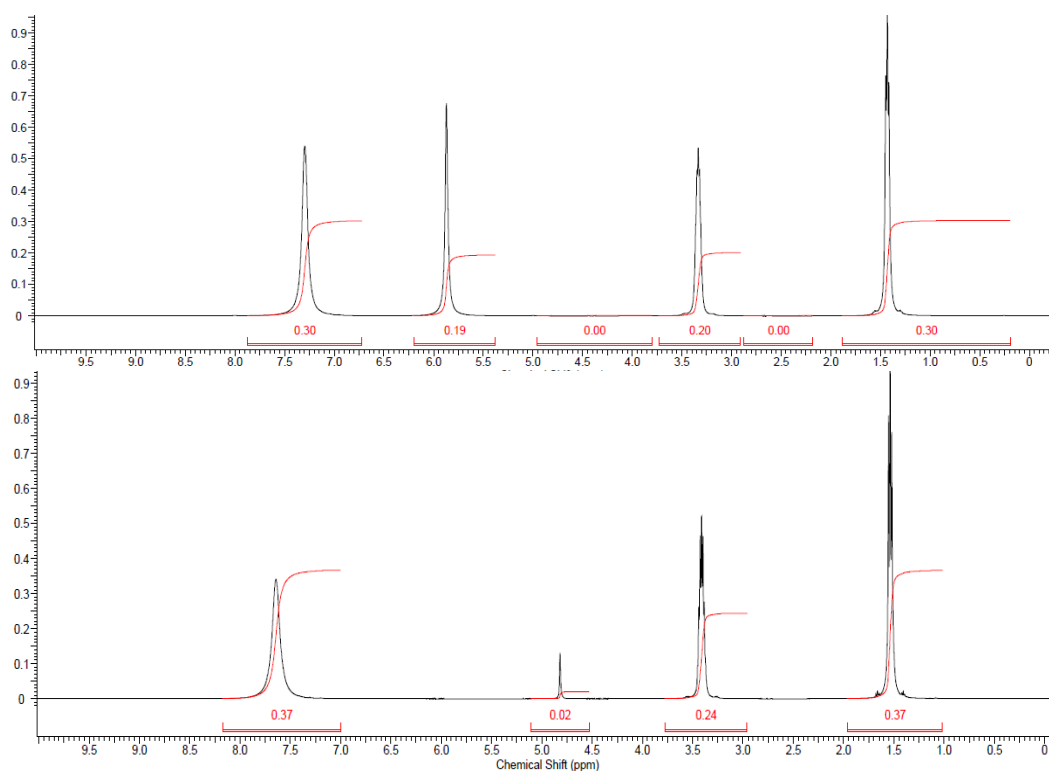
В.В. Матвеев

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

В первой части доклада обсуждаются особенности ЯМР-релаксации в чистых ионных жидкостях (ИЖ) по сравнению с обычными жидкостями. Продемонстрированы дополнительные возможности метода в таких системах, а также проанализированы трудности и ошибки в интерпретации получаемых экспериментальных результатов [1]. Приведены характерные примеры температурных зависимостей скоростей ЯМР-релаксации ядер ^{13}C и ^1H для наиболее типичных ионных жидкостей, таких как $[\text{amim}]\text{X}$ с $\text{X}^- = \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-, \text{CH}_3\text{COO}^-$ и др., продемонстрировано, как эти зависимости позволяют получать информацию об ориентационной подвижности отдельных групп противоионов, а также каждого иона как целого. Сопоставлены экспериментальные зависимости скоростей релаксации и аналогичные зависимости, получаемые методами компьютерного моделирования.

Во второй части доклада рассмотрены достижения спектроскопии ЯМР в тестировании электролитов, перспективных для использования в суперконденсаторах и других типах электрохимических устройств нового поколения. В частности, подробно рассмотрены относительно новые электролиты на основе «неорганических ионных жидкостей» (NILs), представляющих собой растворы неорганических солей в так называемых «протонных» ионных жидкостях. В таких системах координационные взаимодействия катион-анион и ион-растворитель приобретают новые особенности, и многоядерный ЯМР является эффективным методом изучения их локального состава и структуры. В качестве примера, на рисунке ниже представлены ^1H ЯМР-спектры двух «неорганических» ионных жидкостей, представляющих из себя растворы нитратов лития и

магния в «протонной» ионной жидкости EAN ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3$) NO_3 . Если спектр для раствора нитрата лития практически не отличается от спектра EAN, то в спектре раствора нитрата магния появляется дополнительная линия, соответствующая гидратной воде, связанной с катионом Mg^{2+} [2]. Эта вода возникает из-за воды в кристаллогидрате используемой соли и ее не удается удалить стандартными химическими методами обезвоживания раствора. Более того, стандартные методы тестирования определяют данный раствор как полностью безводный.



(up) – нитрат магния; (down) – нитрат лития

^1H ЯМР-спектры растворов нитратов лития и магния в EAN.

Исследования поддержаны грантом РФФИ №17-03-00057, грантом СПбГУ №11.41.477.2017 и проведены с использованием оборудования Научного парка СПбГУ.

1. Matveev V.V. *et al.* ^{13}C NMR relaxation and reorientation dynamics in imidazolium-based ionic liquids: revising interpretation // PCCP. 2014., V. 16., P. 10480.

2. Matveev V.V., Varela Cabo L.M. *et al.* NMR investigation of inorganic salt solutions in EAN ionic liquid // JPC B, *to be submitted*.

ПЕРВИЧНЫЕ ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ДЛЯ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ(II) В ВОДЕ

С.Г. Матвеева¹, Е.М. Глебов^{1,2}, Д.Б. Васильченко³,
А.В. Задесенец³

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

²Новосибирский государственный университет,
г. Новосибирск, Россия

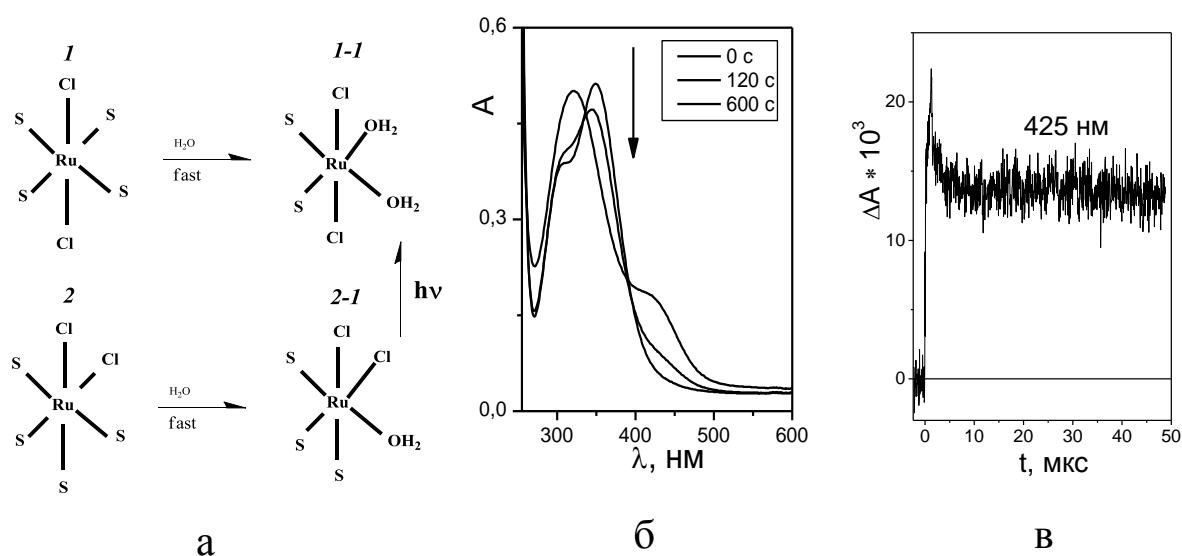
³Институт неорганической химии им А.В. Николаева
СО РАН, г. Новосибирск, Россия
svetamat91@gmail.com

Светоиндуцированная противоопухолевая активность платиновых комплексов широко известна. В частности, ведутся исследования по применению в фотодинамической терапии (ФДТ) комплексов рутения(II) [1].

Задача работы состояла в исследовании фотохимических превращений комплексов *транс*-[RuCl₂(DMSO)₄] (1) и *цис*-[RuCl₂(DMSO)₄] (2) в водных растворах. Эти комплексы удобны для изучения всех стадий фотохимического процесса от поглощения светового кванта до образования конечных продуктов. При растворении 1 и 2 в воде очень быстро получают комплексы (1-1) и (2-1) (см. рисунок а, [1]).

Характер спектральных изменений в ходе стационарного фотолиза комплекса (1-1) (см. рисунок б) свидетельствует о протекании реакции *цис-транс* изомеризации (см. рисунок а, [2]) квантовый выход равен 0,45. При фотолизе соединения (2-1) происходит дальнейший обмен лигандов (Cl⁻, DMSO) на молекулы воды.

Механизм реакции *цис-транс* изомеризации исследовался методом лазерного импульсного фотолиза (возбуждение на 355 нм, длительность лазерного импульса 5 нс). Характерная кинетика промежуточного поглощения на 425 нм приведена на рисунке в. Скорее всего наблюдаемый процесс соответствует акватации образовавшегося в первичном фотохимическом процессе пятикоординированного интермедиата Ru(II) (см. уравнение).



а) Механизм фотолиза *цис*-[RuCl₂(DMSO)₄] [2], S = DMSO.

б) Изменения ЭСП при стационарном фотолизе (308 нм) комплекса *I* в водном растворе.

в) Лазерный импульсный фотолиз (355 нм) комплекса *I* в водном растворе. Характерная кинетическая кривая.

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

1. Brindell M., Stochel G., Bertolasi V., Boaretto R., Sostero S. Photochemistry of *trans*- and *cis*-[RuCl₂(dmsO)₄] in Aqueous and Nonaqueous Solutions // Eur. J. Inorg. Chem. 2007., P. 2353–2359.

2. Alessio E., Mestroni G., Nardin G., Attia W., Calligaris M., Sava G., Zorzet S. *Cis*- and *trans*-Dihalotetrakis(dimethylsulfoxide) ruthenium(II) Complexes (RuX₂(DMSO)₄; X= Cl, Br): Synthesis, Structure, and Antitumor Activity // Inorg. Chem. 1988., V. 27., P. 4099–4106.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА *ТРАНС*-[Ru(NO)Py₄F](ClO₄)₂·H₂O

А.Н. Махиня

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

*Новосибирский национальный исследовательский
государственный университет, г. Новосибирск, Россия
sas.fen@mail.ru*

Интересной особенностью нитрозокомплексов рутения является их способность к изменению типа координации нитрозогруппы к металлу при облучении видимым светом. При этом образуются долгоживущие метастабильные изомеры MS1 (координация кислородом) и MS2 (координация двумя атомами). Явление обратимой фотоизомеризации открывает перспективу для синтеза гибридных материалов (например двойных комплексных солей) на основе нитрозокомплексов рутения сочетающих фотохромные свойства с электропроводимостью или магнетизмом [1]. Наибольшим достигнутым выходом фотоизомеризации (92% для MS1 и 56% для MS2 на монокристалле) на данный момент обладает *транс*-[Ru(NO)Py₄Cl](PF₆)₂·0,5H₂O [2].

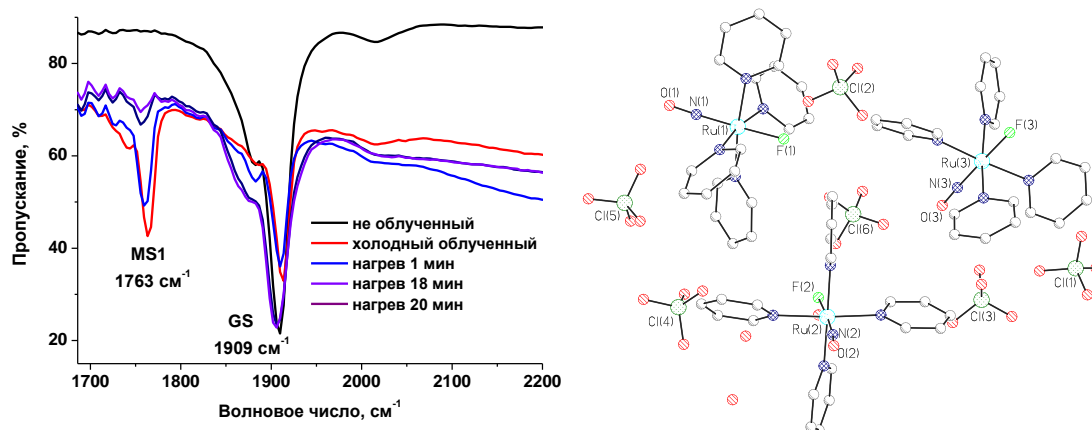
В биологических условиях нитрозокомплексы рутения являются источниками монооксида азота, кроме того они обладают цитотоксичностью к клеточным линиям рака, и активны против некоторых паразитозов, например, лейшманиоза (возбудитель – простейшие *leishmania*) и трипаносомоза (возбудитель – простейшие *trypanosoma cruzi*, болезнь Шагаса) [3].

Фотохимической и биологической активностью в некоторой степени обладают любые комплексные соединения нитрозорутения, в том числе фторокомплексные, но для изучения этих свойств необходима разработка методов синтеза.

В данной работе были получены первые фторидные соли нитрозорутения пиридинового ряда *транс*-[Ru(NO)Py₄(OH)]F₂ и *транс*-[Ru(NO)Py₄F]F₂. Методом термогравиметрии были изучены процессы их термического разложения, образующиеся

продукты охарактеризованы методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, РФА и CHN-анализа.

Для *транс*-[Ru(NO)Py₄F](ClO₄)₂·H₂O (**I**) установлено кристаллическое строение (РСА), методом ИК-спектроскопии получены предварительные данные о фотоизомеризации этого соединения при температуре жидкого азота и оценена динамика распада метастабильного состояния MS1 при нагревании до комнатной температуры (см. рисунок). Облучение образца проводили с помощью лазерного диода (450 нм, 100 мВт).



ИК-спектры охлажденного образца **I** до облучения и после облучения в процессе нагревания до ~20 °С, а также фрагмент кристаллической структуры **I** показывающий наличие 3-х структурно-независимых типов частиц [Ru(NO)Py₄F]²⁺ (с расстояниями d(N-O) = 1,139; 1,142 и 1,146 Å).

1. Schaniel D., Woike T., Kusch L., Yagubskii E. Photoinduced nitrosyl linkage isomers in complexes based on the photochromic cation [RuNO(NH₃)₅]³⁺ with the paramagnetic anion [Cr(CN)₆]³⁻ and the diamagnetic anions [Co(CN)₆]³⁻ and [ZrF₆]²⁻ // Chem. Phys. 2007., V. 340., P. 211–216.

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

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ МЕТАКРИЛАТОВ Eu(III) ПО ДАННЫМ РФЭС И ТФП

Е.В. Михайленко, В.В. Короченцев, В.И. Вовна

*Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток,
Россия*

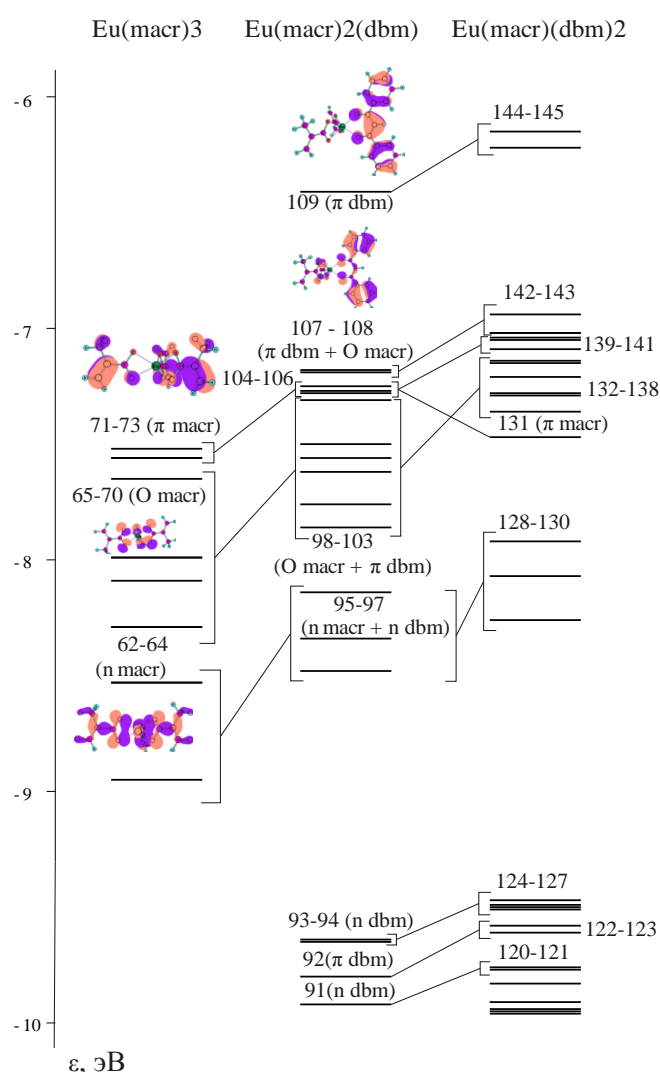
elric2009@gmail.com

Комплексы редкоземельных элементов обладают рядом полезных физико-химических свойств. Эти соединения могут применяться в качестве люминофоров, которые широко используются в современных технологиях, например, флуоресцентных лампах, фотодетекторах рентгеновского излучения и плазменных дисплеях. Как описано в 1942 году С.И. Вейсманом, лиганды в этих соединениях играют роль антенны, которая поглощает поступающее излучение и передаёт его иону лантанида. Свойства поглощения комплексов могут быть разработаны в соответствии с источником излучения при помощи модификации лигандов, которые включают в себя β -дикетонаты, Шиффовы основания, макроциклы и ароматические карбоксилаты.

Квантохимический расчёт выполнен при помощи пакета программ FireFly 8.1 с использованием функционала B3LYP5. Для атомов Н, С, О был использован базис 6-311**G и ECP52MWB_GUESS для Eu, разработанный группой Stuttgart/Cologne. Рентгеноэлектронные спектры были получены на сверхвысоковакуумном фотоэлектронном спектрометре фирмы Omicron (Германия) с источником излучения MgK α 1253,6 эВ.

Были получены и обработаны спектры следующих метакрилатов: Eu(macr)₃, Eu(macr)₂(dbm), Eu(dbm)₂(macr). Проведённый расчёт трёх метакрилатов Eu(III) позволил получить данные о геометрическом строении и провести анализ электронной структуры с сопоставлением полос РФЭ спектров с молекулярными орбиталями Кона-Шэма. Проведённое исследование позволит планировать синтез соединений с необходимыми фотохимическими свойствами.

При исследовании зарядов по Малликену было выявлено, что при замещении лигандов *macr* на *dbm* увеличивается ионное связывание металл-лиганд за счёт перераспределения заряда на углеродах лигандов *dbm*. На корреляционной диаграмме (см. рисунок) показано, что происходит дестабилизация валентных электронных уровней и смешивание орбиталей *macr* и *dbm*. Было произведено сопоставление теоретически рассчитанных полос с РФЭ спектрами. В области 2 – 4 эВ находится пик O2p, в области 6 – 8 эВ – пик C2p, а на 21 – 23 эВ – Eu5p, причём теоретически рассчитанные крайние полосы уровня Eu5p смещаются в сторону наименьших энергий на 0,30/0,50 эВ.



Корреляционная диаграмма валентных МО метакрилатов Eu(III)

ФОТОЛИЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НИТРОЗОКОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ С НИТРО- И ПИРИДИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

*А.А. Михайлов^{1,2}, Г.А. Костин^{1,2}, В.А. Надолинный²,
В.В. Первухин², Д.Г. Шевень²*

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

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

amikhailov@niic.nsc.ru

Интерес к биологической активности нитрозокомплексов рутения обусловлен возможностью образования NO после облучения комплексов в растворе. Оксид азота является молекулой медиатором для широкого диапазона физиологических процессов, включающих контроль кровяного давления, нейротрансдукцию и гибель клеток. В то же время, противоопухолевая активность безнитрозных рутениевых комплексов также широко изучается, и наиболее интересные результаты получены для комплексов с N-гетероциклическими лигандами.

Данная работа посвящена изучению фотолиза комплекса $[\text{RuNO}(\text{Py})_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}]$ в серии растворителей (вода, ДМСО, этанол, ацетон), а также исследованию биологической активности ряда нитрозокомплексов. Методами ИК-, хромато-масс спектроскопии установлено, что при облучении комплекса в растворе светом с длиной волны 443 нм происходит отщепление NO. Методом ЭПР-спектроскопии показано, что продуктом фотолиза является парамагнитный центр Ru(III). Сопоставление временных зависимостей фотолиза в разных растворителях показывает, что скорость реакции существенно увеличивается в ДМСО. Малые значения IC_{50} для комплексов $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2\text{L}_2\text{OH}]$ (3–9 μM для MCF7 и 1–3 μM для HEK293) позволяют предположить, что изученные нитрозил-рутениевые комплексы являются перспективными для более подробного исследования их биологической активности, в том числе в комбинации с фотохимическими превращениями.

ВЫБОР ФОРМЫ СЕЛЕКТИВНОГО ИМПУЛЬСА В ЭКСПЕРИМЕНТЕ MUSLE

М.Г. Морозов, Ю.Е. Черныш

*Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
morozov.rf.nmr@gmail.com*

Для подготовки к эксперименту MUSLE необходимо сначала получить одномерный спектр исследуемого образца, а затем подобрать селективные импульсы подходящей формы и длительности для возбуждения одиночной линии мультиплета. На рисунках 1–3 представлены результаты подбора селективных импульсов различной формы.

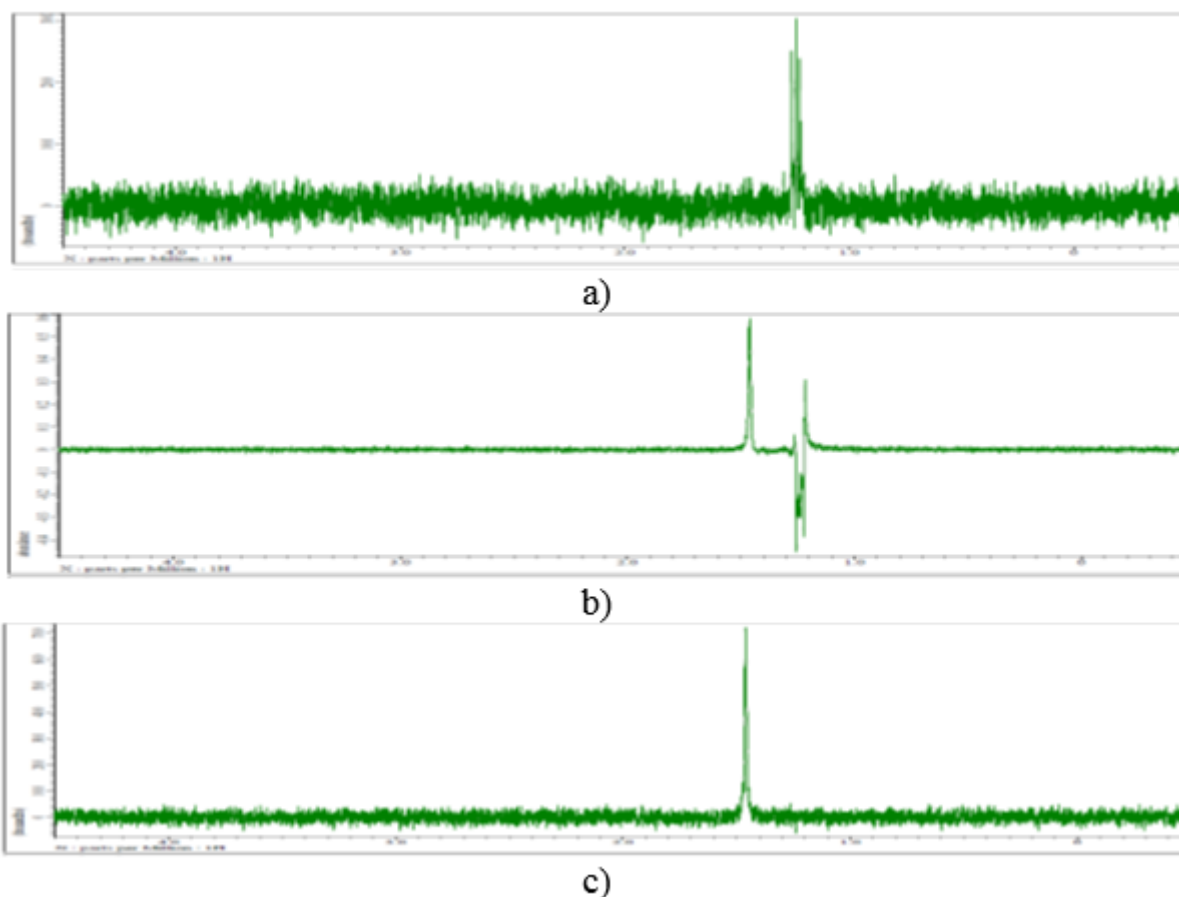
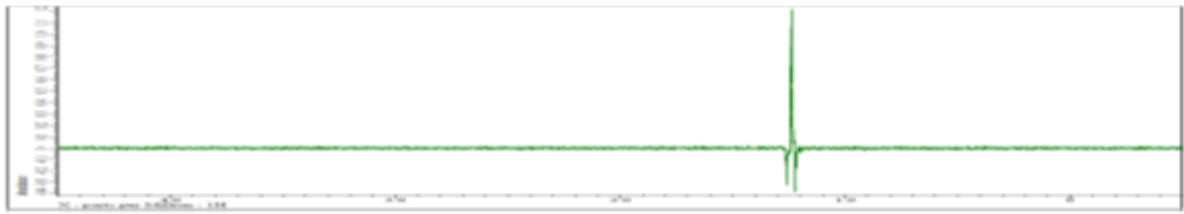


Рис. 1. Селективные РЧ-импульсы типа E-BURP.

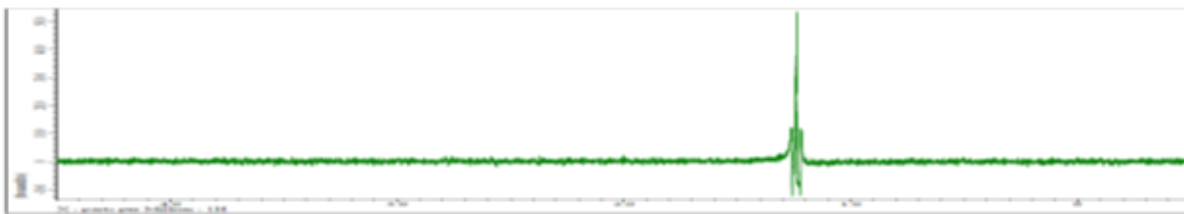


a) 35 Гц

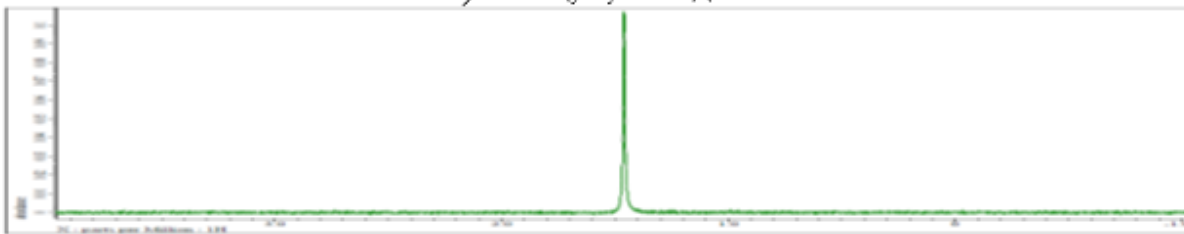


b) 50 Гц

Рис. 2. Гауссовы селективные РЧ-импульсы различной ширины облучения, возбуждающие одиночную линию.



a) 50 Гц, 1,24 м.д.



b) 5 Гц, 1,6 м.д.

Рис. 3. Селективные sinc РЧ-импульсы различной ширины облучения, возбуждающие различные одиночные линии.

РЧ-импульсы, используемые для возбуждения одиночных линий, выбраны формы типа sinc (см. рисунок 3), поскольку для исследуемого соединения при тестировании они показали наилучшие показатели получения линии сигнала чистого поглощения в отсутствии шумов.

ИМПУЛЬСНАЯ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ P-DANTE ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ ОДИНОЧНЫХ ЛИНИЙ МУЛЬТИПЛЕТОВ

М.Г. Морозов, Ю.Е. Черныш

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

morozov.rf.nmr@gmail.com

Вид гамильтониана при приложении РЧ-импульса определяется выражением [1]:

$$\frac{\hat{H}}{2} = \omega_z I_z + \omega_{RF} (\hat{I}_x \cos(\varphi) + \hat{I}_y \sin(\varphi)), \quad (1)$$

где φ и ω_{RF} – фаза и амплитуда РЧ-импульса, $\omega_z = 2\pi\nu_z$ – резонансный сдвиг спина во вращающейся системе координат, $I_j = 1/2\sigma_x$, $j=(X, Y, Z)$ – операторы спина 1/2 и σ – спиновые матрицы Паули.

Пропагатор для РЧ-импульса, прикладываемого в течение времени T_p имеет вид:

$$\begin{aligned} \hat{p}_\varphi^{exact}(T_p) &= \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}T_p\right) = \exp(-i[\omega_z \hat{I}_z + \omega_{RF} (\hat{I}_x \cos(\varphi) + \\ &\hat{I}_y \sin(\varphi))]T_p) = \cos(\omega_{EFF} T_p) \hat{1} - i\sin(\omega_{EFF} T_p) = \\ &= \frac{\omega_{RF}}{\omega_{EFF}} \hat{I}_z + \frac{\omega_{RF}}{\omega_{EFF}} (\hat{I}_x \cos(\varphi) + \hat{I}_y \sin(\varphi)) \end{aligned} \quad (2)$$

где $\omega_{EFF} = \frac{\sqrt{\omega_z^2 + \omega_{RF}^2}}{2}$ и $\hat{1}$ – двумерный единичный оператор.

Также, пропагатор в уравнении (2) можно записать в более компактном виде с учетом $U_{free}(\omega_z t) = \exp(-i\omega_z t \hat{I}_z)$. Тогда выражение (2) примет следующий вид:

$$\begin{aligned} \hat{p}_\varphi^{exact}(T_p) &= U_{free}(\omega_z T_p) \hat{T} \exp\left(-i \int_0^{T_p} \frac{\omega_{RF}}{2} [\hat{I}_+ e^{i(\omega_z t' - \varphi)} + \right. \\ &\left. \hat{I}_- e^{i(\omega_z t' - \varphi)}] dt'\right) = U_{free}(\omega_z T_p) \hat{T} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^{T_p} \hat{H}_{INT,\varphi}(t') dt'\right) \end{aligned} \quad (3)$$

где \hat{T} – оператор Дайсона, $\hat{H}_{INT,\varphi} = \frac{\omega_{RF}}{2} [\hat{I}_+ e^{i(\omega_z t' - \varphi)} + \hat{I}_- e^{-i(\omega_z t' - \varphi)}]$ – гамильтониан в (3), которая в данном случае представляет промодулированный по фазе РЧ-импульс. Воспользовавшись теорией гамильтониана, зависящего от времени пропагатор из уравнения (3) можно записать в виде:

$$\hat{T} \exp \left(-\frac{i}{h} \int_0^{T_p} \hat{H}_{INT,\varphi}(t') dt' \right) = \exp \left(-\frac{i}{h} \bar{H}_{p,\varphi} T_p \right) \quad (4)$$

В уравнении (4) $\bar{H}_{p,\varphi} = \sum_{n=1}^{\infty} \bar{H}_{p,\varphi}^{(n)}$ – усредненный гамильтониан, в котором первые два члена в серии имеют вид:

$$\begin{aligned} \frac{\bar{H}_{p,\varphi}^{(1)}}{h} &= \frac{1}{hT_p} \left(-\frac{i}{h} \int_0^{T_p} \hat{H}_{INT,\varphi}(t') dt' \right) = \\ &= \text{sinc} \left(\frac{\omega_{RF}}{2} \right) [\hat{I}_+ e^{i(\frac{\omega_z T_p}{2} - \varphi)} + \hat{I}_- e^{-i(\frac{\omega_z T_p}{2} - \varphi)}] \\ \frac{\bar{H}_{p,\varphi}^{(2)}}{h} &= \frac{1}{2iT_p h^2} \left(\int_0^{T_p} \int_0^{t'} [\hat{H}_{INT,\varphi}(t'), \hat{H}_{INT,\varphi}(dt'')] dt' dt'' \right) = \quad (5) \\ &= \frac{\omega_{RF}^2}{4iT_p} \hat{I}_z \int_0^{T_p} dt' \int_0^{dt'} dt'' e^{i(\omega_z t' - \varphi)} + e^{-i(\omega_z t' - \varphi)} = \\ &= \frac{\omega_{RF}^2}{2iT_p} [1 - \text{sinc}(\omega_z T_p)] \hat{I}_z \end{aligned}$$

Таким образом согласно уравнению 5 полный пропагатор для РЧ-импульса ω_{RF} приложенного вне резонанса на частоте ω_z во время T_p эквивалентен действию серии N малых фазово-модулированных импульсов, поворачивающихся вокруг оси z на угол $\omega_z T_p$, а флиппирующий угол и фаза $(j+1)$ -го импульса соответственно: $\theta = \omega_{RF} \Delta T \text{sinc} \left(\frac{\omega_z \Delta T}{2} \right)$ и $-\varphi_j^*$ [1].

Отметим, что использование последовательности DANTE для возбуждения одиночного резонанса приводит к нарушению условия периодичности импульсной последовательности, поэтому требуются аперiodические промежутки времени между импульсами, модуляция амплитуды и временной задержки. Поэтому новая методика p-DANTE (pseudorandom-DANTE) подходит для этой цели гораздо лучше и эффективнее, особенно если имеет дело со спектром, в котором сложно найти одиночную линию в чистом виде.

1. Walls J.D., Coomes A. Pseudorandom selective excitation in NMR // J. of Magnetic Resonance. 2011., V. 212., P. 186–196.

ИМПУЛЬСНЫЕ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ DANTE И P-DANTE В СЕЛЕКТИВНОМ ЭКСПЕРИМЕНТЕ MUSLE

М.Г. Морозов, Ю.Е. Черныш

*Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
morozov.rf.nmr@gmail.com*

Рассмотрим теоретические аспекты последовательностей DANTE и p-DANTE (pseudorandom-DANTE), применяемых в эксперименте MUSLE (возбуждение одиночных линий мультиплетов) DANTE состоит из последовательности N жёстких радиочастотных импульсов очень короткой длительности, разделённых постоянными периодами (τ) свободной прецессии. Свободной прецессии, соответствующей точному резонансу, не существует, а N импульсов создают суммарный эффект на вектор намагниченности, перенося его от оси $+z$ к оси $+y$ таким же образом, как и одиночный импульс, с тем же суммарным углом флиппирования. В настоящее время разработана новая усовершенствованная методика применения последовательности DANTE: она называется p-DANTE. Отличие этого нового подхода заключается в том, что если в последовательности DANTE спины, которые селективно поворачиваются на суммарный флиппирующий угол θ , резонируют на частоте $\nu_z = n/t$ (где $n=1,2,3,\dots$ – число РЧ-импульсов), то в последовательности p-DANTE только спины, резонирующие на частоте $\nu_z = \nu_{sel}$, поворачиваются на угол θ (см. рисунок 1).

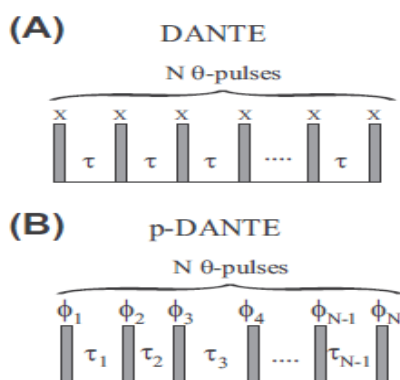


Рис. 1. Импульсные последовательности (A) DANTE и (B) p-DANTE.

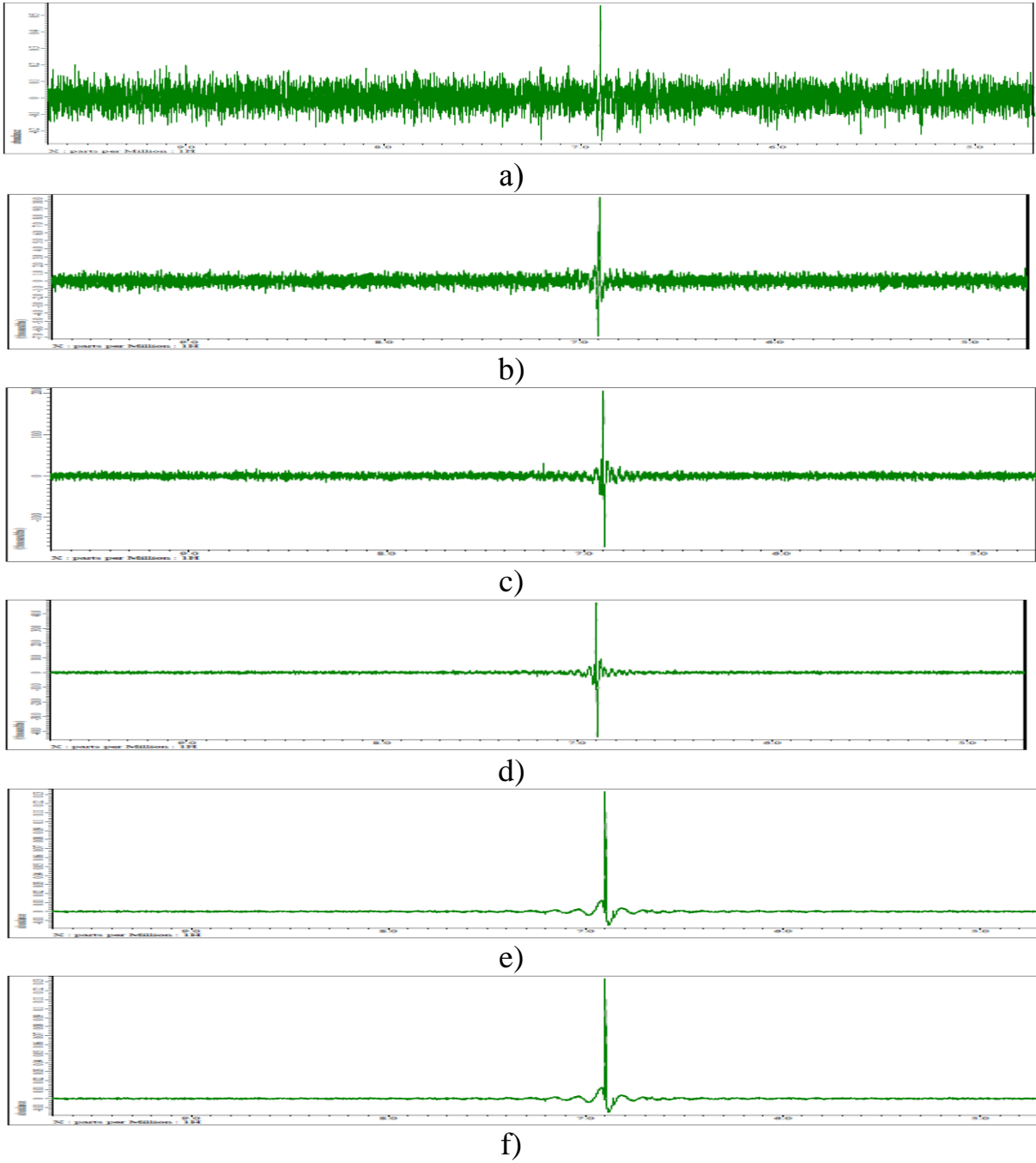


Рис. 2. Возбуждения одиночной линии мультиплета, полученные с помощью DANTE (a-c) и p-DANTE (d-f) последовательностей.

КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СПЕКТРОВ ЭКСПЕРИМЕНТА MUSLE С ПОМОЩЬЮ ТЕОРИИ МАТРИЦЫ ПЛОТНОСТИ

М.Г. Морозов, Ю.Е. Черныш

*Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
morozov.rf.nmr@gmail.com*

С помощью модели, основанной на теории матрицы плотности, выполнены квантово-механические расчеты 2М спектров для всех возможных комбинаций методики MUSLE. Ниже приведен пример расчета 2М спектра для импульсной последовательности $\left(\frac{\pi}{2}\right)_x(A^1) - t_1 - \left(\frac{\pi}{2}\right)_x(A^2) - t_2$. Матрицы поворота для возбуждения линии 1 (см. рисунок 1), соответствующей переходу 2–4 на диаграмме энергетических уровней, имеют следующий вид:

$$R_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & i \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & i & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad R_1^* = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -i \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -i & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Матрицы поворота для возбуждения линии 2, соответствующей переходу 1-3, имеют вид:

$$R_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & i & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ i & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad R_2^* = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ -i & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$



Рис. 1. Дублет-дублетная структура спектра системы AX.

Для расчета действия РЧ-импульса, поворачивающего спиновую систему вокруг оси Oх, воспользуемся формулой $\sigma(t) = R^* \cdot \sigma(0) \cdot R$.

$$\sigma_1 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -i \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -i & 0 & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & i \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & i & 0 & 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 & -i \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & i & 0 & 2 \end{pmatrix}$$

С учетом эволюции химического сдвига получаем выражением для σ_2 : $\sigma_2 = \sigma_1 \exp(-i\Omega_{24}t_3)$.

Введем обозначение $A = -i \exp(-i\Omega_{24}t_3)$ и вычислив результат действия второго РЧ-импульса:

$$\sigma_3 = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -i \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & i & 0 & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 & A \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & A^* & 0 & 2 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & i \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & i & 0 & 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 3 & 0 & A \\ i & 0 & 1 & 0 \\ 0 & A^* & 0 & 2 \end{pmatrix}$$

Эволюция химического сдвига за время регистрации записывается в виде: $\sigma_4 = \sigma_3 \exp(-i\Omega_{13}t_p)$.

Интерес представляют только члены σ_{13} и σ_{24} , отвечающие за наблюдаемую намагниченность:

$$\sigma_{13}^{набл} = -i/4 \exp(-i\Omega_{13}t_p)$$

$$\sigma_{24}^{набл} = -i/4 \exp(-i\Omega_{24}t_3) \exp(-i\Omega_{13}t_p)$$

Схематический 2М спектр показан на рисунке 2.

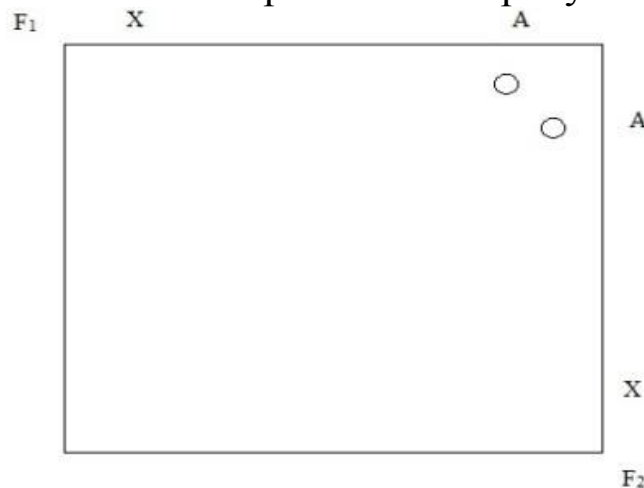
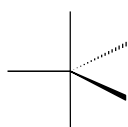


Рис. 2. Схематический 2М спектр импульсной последовательности $\left(\frac{\pi}{2}\right)_x (A^1) - t_1 - \left(\frac{\pi}{2}\right)_x (A^2) - t_2$ методики MUSLE.

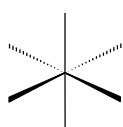
ДИНАМИЧЕСКАЯ СТЕРЕОХИМИЯ ГИПЕРКООРДИНИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ 14 ГРУППЫ

В.В. Негребецкий, Ю.И. Бауков

*Российский национальный исследовательский медицинский
университет им. Н.И. Пирогова, г. Москва, Россия
negrebetsky1@rsmu.ru*



ТБП



Ок

Рассмотрены возможности методов мультиядерной спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{17}O , ^{19}F , ^{29}Si , ^{119}Sn , специальных одномерных (APT, DEPT) и двумерных (в условиях суперпозиции сильносвязанных спиновых систем) импульсных последовательностей; ЯМР ^{13}C , ^{29}Si CP/MAS, а также ДЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{19}F и ^{119}Sn для изучения механизмов стереодинамических процессов (пермутация и диастереомеризация), протекающих в их координационном узле (ТБП, Ок) [1–3]. На основании полученных данных предложены механизмы стереодинамических превращений в зависимости от условий и строения координационного полиэдра.

Работа выполнена при финансовой поддержке – Российский фонд фундаментальных исследований, проект 16-03-00957.

1. Негребецкий В.В., Тандура С.Н., Бауков Ю.И. Стереохимическая нежесткость гиперкоординированных комплексов элементов 14 // *Успехи химии*. 2009., Т. 78., № 1., С. 24–55.

2. Николин А.А., Негребецкий В.В. Синтез, свойства и реакционная способность внутримолекулярных комплексов пентакоординированного кремния // *Успехи химии*. 2014., Т. 83., № 6., С. 848–883.

3. Nikolin A.A., Kramarova E.P., Shipov A.G, Baukov Yu.I., Negrebetsky V.V., Arkhipov D.E., Korlyukov A.A., Lagunin A.A., Bylikin S.Yu., Bassindale A.R., Taylor P.G. *N,N*-Bis-(dimethylfluorosilylmethyl)amides of *N*-organosulfonylproline and sarcosine: synthesis, structure, stereodynamic behaviour and *in silico* studies // *RSC Advances*. 2016., № 6., P. 75315–75327.

КООРДИНИРОВАНИЕ 5,7-ДИМЕТИЛ-2,4,8,10-ТЕТРААЗАБИЦИКЛО[4.4.0]ДЕКАН-3,9-ДИОНА НИТРАТОМ ЦЕРИЯ(III)

Е.Е. Нетреба¹, Н.В. Сомов²

¹*Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского,
г. Симферополь, Россия*

²*Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, Россия
evgtnu@gmail.com*

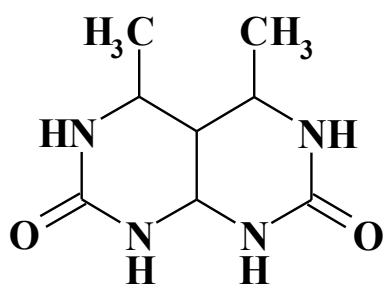


Рис. 1. DMTAD.

Координационные соединения с лигандами, относящимися к бициклическим бисмочевинам (ББМ) деканового ряда, в данный момент времени не получены. Один из таких лигандов – 5,7-диметил-2,4,8,10-тетраазабицикло[4.4.0]декан-3,9-дион ($C_8H_{14}N_4O_2$, DMTAD). Являясь по своей

природе амбидентатным лигандом с симметричным расположением гетероатомов, молекула может координироваться, как бидентатный лиганд с мостиковой функцией, а также как терминальный лиганд (см. рисунок 1). Проведенные ранее исследования [1–3], показали, что ББМ координируются в неводной среде только через атомы кислорода и возможны два типа координирования – монодентатно и бидентатно. При этом реализуется либо терминальная, либо мостиковая функция лигандной системы.

С целью изучения координирующих свойств DMTAD по отношению к f-металлам проведен синтез нового координационного соединения – $[Ce(C_8H_{14}N_4O_2)(H_2O)_2(NO_3)_3]_2$ (I) (см. рисунок 2). Путем взаимодействия нитрата церия(III) с DMTAD в среде ацетона. Полученный I исследован методом прямого рентгеноструктурного анализа: кристаллы I моноклинные, $P2_1/c$, $a=6,75670(10)$, $b=23,1100(3)$, $c=12,07070(10)$ Å, $\beta=103,7750(10)^\circ$, $V=1830,60(4)$ Å³, $\rho_{\text{выч}}=2,033$ г/см³, $Z=2$ (R -фактор ($I > 2\sigma(I)$): $R_1 = 0,0293$, $wR_2 = 0,0594$); R -фактор по всем отражениям: $R_1 = 0,0323$, $wR_2 = 0,0605$.

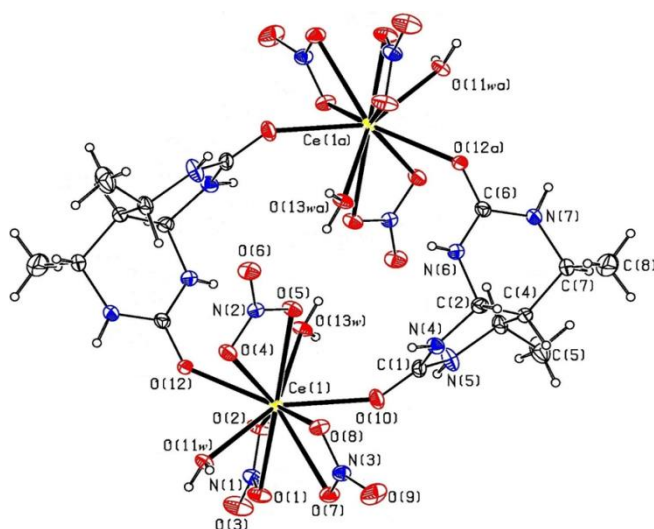


Рисунок 2. Атомно-молекулярная структура I.

По данным рентгеноструктурного анализа соединения I представляет собой биядерно-билигандный, центросимметричный комплекс катиона церия(III) с двумя молекулами 5,7-диметил-2,4,8,10-тетраазабицикло[4.4.0]декан-3,9-диона, связанными операциями центра симметрии, бидентант-

ными нитрат-анионами и двумя молекулами воды (см. рисунок 2). Координационный полиэдр атома церия представляет из себя неправильный десятивершинник в виде искажённой пентагональной антипризмы. Расстояние между атомами лантанидов составляет: $\text{Ce} \cdots \text{Ce} - 7,2574(4) \text{ \AA}$.

1. Ntreba E.E. Synthesis and molecular and crystal structures of binuclear complexes of Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), and Dy(III) nitrates with 4,4,10,10-Tetramethyl-1,3,7,9-tetraazospiro[5.5]undecane-2,8-dione // Russian Journal of Coordination Chemistry. 2013., V. 39., № 10., С. 723–737.

2. Ntreba E.E., Shabanov S.V., Velikozhon A.A., Somov N.V. The Novel Dinuclear Complex Tetraquaohexakis(nitrato-O,O')bis(2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8-Tetraazabicyclo[3.3.0]octane-3,7-Dione-O,O')-diprasedymium(III): Synthesis and Crystal Structure // Russian Journal of Coordination Chemistry. 2016., V. 42., № 6., P. 367–371.

3. Ntreba E.E., Shabanov S.V., Velikozhon A.A., Somov N.V. New binuclear complex of bis(2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetraazabicyclo(3.3.0)octane-3,7-dione-O,O')-diaqua-tetrakis(nitrato-O,O')-dimanganese(II) monohydrate: synthesis and crystal structure // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2016., V. 61., № 11., P. 1414–1418.

ВЛИЯНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКИХ И ФОТОФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК β -ДИКЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ(III)

*В.Г. Никифоров¹, Д.В. Лапаев¹, В.С. Лобков¹, А.А. Князев²,
Ю.Г. Галяметдинов^{1,2}, К.Л. Шухина³*

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

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

*³Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия
vgnik@mail.ru*

Проведены спектроскопические исследования β -дикетонатных комплексов лантаноидов(III), которые интересны с прикладной точки зрения своими выдающимися люминесцентными характеристиками. В качестве образцов были использованы застеклованные пленки β -дикетонатных комплексов $\text{Ln}(\text{CPDK}_{3-7})_3\text{phen}$ ($\text{Ln}=\text{Tb}, \text{Gd}$; CPDK_{3-7} – β -дикетон 1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)декан-1,3-дион; phen – 1,10-фенантролин). Данные пленки являются перспективным материалом для молекулярной фотоники, поскольку в отличие от своих аналогов проявляют устойчивость к деструктивному воздействию интенсивного УФ-света [1]. При этом они обладают интенсивной люминесценцией, яркостью которой можно управлять с помощью предложенного нами метода лазерной модификации [2].

Помимо этого наши исследования показали, что интенсивность люминесценции можно увеличить на порядок путем облучения пленки $\text{Tb}(\text{CPDK}_{3-7})_3\text{phen}$ УФ-лазером в присутствии атмосферного кислорода. Учитывая вышесказанное, можно уверенно говорить, что пленки являются оптическими материалами с управляемыми фотофизическими свойствами, которые открывают дорогу к созданию принципиально новых устройств молекулярной фотоники.

Вместе с этим особую актуальность имеют фундаментальные вопросы, касающиеся механизмов изменения люминесцентных свойств пленок. Доклад посвящен обсуждению механизмов разжигания люминесценции застеклованной пленки

Tb(CPDK₃₋₇)₃phen под действием лазерного УФ-облучения в присутствии атмосферного кислорода. Представленные результаты основываются на данных оптической спектроскопии (спектры поглощения, возбуждения, люминесценции, комбинационного рассеяния и кинетики люминесценции). В анализе изменений люминесцентных свойств использовались также данные квантовохимических расчетов. Особый акцент сделан на изучении особенностей переноса энергии между β-дикетонатными лигандами и ионом металла, а также факторах, определяющих скорость этого процесса. В частности, показывается существенная зависимость фотофизических свойств комплексов от геометрии координационного узла и возможности его изменения в электронно-возбужденном состоянии β-дикетонатных лигандов. Обсуждается роль 1,10-фенантролина в стабилизации комплекса Tb(CPDK₃₋₇)₃phen и его влияние на положение триплетных уровней β-дикетонатных лигандов. Сравнительный анализ экспериментальных данных показал, что основным механизмом, ответственным за увеличение интенсивности люминесценции пленки на порядок, является фотохимическая реакция комплексов Tb(CPDK₃₋₇)₃phen с участием кислорода. Рассматриваются наиболее вероятные механизмы реакции, а также анализируются последствия изменений структуры комплекса, его фотофизических свойств и интенсивности люминесценции. Обсуждаются перспективы использования данного явления в прикладных целях.

Спектры комбинационного рассеяния были получены на оборудовании Федерального центра коллективного пользования Казанского федерального университета.

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

1. Lapaev D.V. et al Changes in luminescent properties of vitrified films of terbium(III) β-diketonate complex upon UV laser irradiation // Journal of Luminescence. 2016., V. 175., P. 106–112.

2. Lapaev D.V. et al Laser control and temperature switching of luminescence intensity in photostable transparent film based on terbium(III) β-diketonate complex // Optical Materials. 2014., V. 37., P. 593–597.

СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ПОРФИРИНОВ [Me(X)TMPyP4] (Me=Zn, Cd) С НУКЛЕОЗИД ДИФОСФАТАМИ

*К.В. Никифорова, А.Ю. Джужа, М.А Иванов, В.В. Сизов,
А.Г. Кудрев*

*Санкт-Петербургский государственный университет,
г. Санкт-Петербург, Россия
kristaliya98@mail.ru*

В докладе приведены результаты UV-Vis спектроскопических и спектрофлуорометрических исследований координационных соединений металлопорфиринов [Me(X)TMPyP4]⁴⁺, Me=Zn(II), Cd(II), с различными лигандами в апикальной позиции: X=H₂O, ADP (аденозиндифосфат), UDP (уридиндифосфат).

Водорастворимые, катионные металлопорфирины [MeTMPyP4]ⁿ⁺, (TMPyP4=5,10,15,20-тетраakis-(1-метил-4-пиридил)-21Н,23Н-порфин) представляют теоретический и практический интерес в связи с их биологической активностью и возможностью использования в качестве люминесцентных зондов вторичных структур ДНК.

В настоящей работе изучены производные ближайших аналогов – цинка и кадмия – имеющие сходные спектры люминесценции и спектры поглощения в UV-диапазоне и в области полосы Soret, но отличающиеся по способности к дополнительному комплексообразованию. При взаимодействии с нуклеотидами предположительно происходит образование комплексов [Me(ADP)TMPyP4]⁺ и [Me(UDP)TMPyP4]⁺, где Me=Zn(II), Cd(II), что приводит к заметному батохромному сдвигу полосы Soret и тушению люминесценции в длинноволновой области спектра.

Проведенные для комплексов с цинком [Zn(X)TMPyP4]⁴⁺ квантовохимические расчёты показали, что изменения в молекулярных спектрах при комплексообразовании можно объяснить замещением молекулы растворителя в апикальном положении в окружении иона Zn²⁺ на молекулу нуклеозид дифосфата.

Работа проведена на оборудовании ресурсного образовательного центра по направлению Химия.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЕРБИЯ(III) С ФЕНОКСИБЕНОЗОЙНОЙ И БЕНЗОИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТАМИ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ

А.А. Николаев, А.А. Капустина, Ф.А. Колоколов, А.И. Офлиди
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
map_kompass@mail.ru

Ранее [1] нами была описана фото- и электролюминесценция комплексного соединения тербия(III) с бензоилбензойной кислотой ($Tb(BBz)_3$) в тонкой пленке. В данной работе приводится описание фото- и электролюминесценции тербия с феноксибензойной кислотой ($Tb(PhBz)_3$) в тонкой пленке, а также сравнительный анализ люминесценции тонкопленочных материалов на основе указанных соединений.

Были получены тонкие пленки индивидуального соединения $Tb(PhBz)_3$ и пленки на основе комплекса, допированного в полимерную матрицу поли(N-винилкарбазола), для которых были записаны спектры их фотолюминесценции (см. рисунок 1).

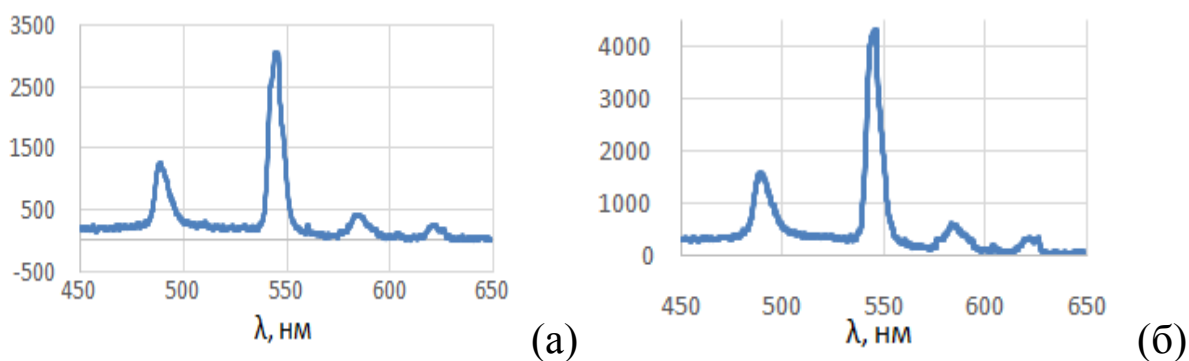


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции тонких пленок $Tb(PhBz)_3$ (а) и PVK: $Tb(PhBz)_3$ (10:1) (б).

Был получен OLED со структурой ИТО/PEDOT:PSS/PVK: $Tb(PhBz)_3$:PBD/PBD/Al, для которого был записан спектр электролюминесценции при напряжении 15 В (см. рисунок 2).

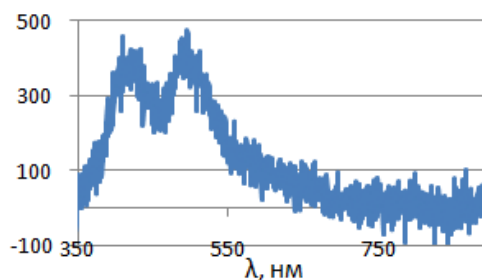


Рис. 2. Спектр электролюминесценции тонкой пленки PVK:Tb(PhBz)₃.

Следует отметить, что не наблюдается корреляции между интенсивностью фотолюминесценции комплекса в пленке и его электролюминесценцией в органическом светодиоде (см. рисунок 3).

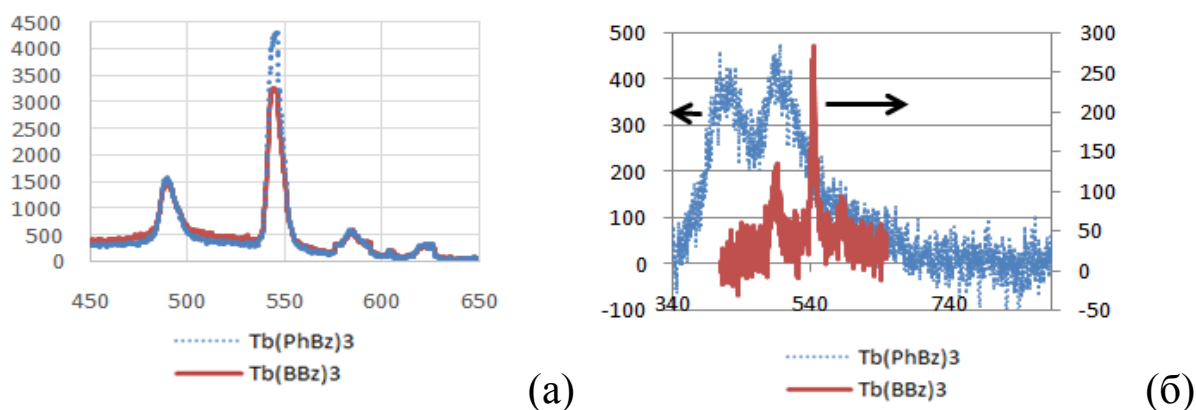


Рис. 3. Сравнение спектров люминесценции тонких пленок PVK:Tb(BBz)₃ и PVK:Tb(PhBz)₃: фотолюминесценция (а) и электролюминесценция (б).

Такое различие может проявляться из-за значительной разницы в энергетических уровнях высшей занятой и низшей свободной орбиталей (НОМО и LUMO) комплексов, однако данный факт требует дополнительного изучения.

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

1. Николаев А.А., Капустина А.А., Колоколов Ф.А. Люминесценция комплексного соединения тербия(III) с бензоилбензойной кислотой в тонких пленках // Сборник тезисов докладов XIII Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений». 2016., С. 106.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Zn_{1-x}Cd_xS:Cu^{2+}$ ($0 \leq x \leq 0,4$)

А.Н. Нитута, О.В. Ребенок, И.С. Коркишко, В.Н. Семенов

Воронежский государственный университет, г. Воронеж,

Россия

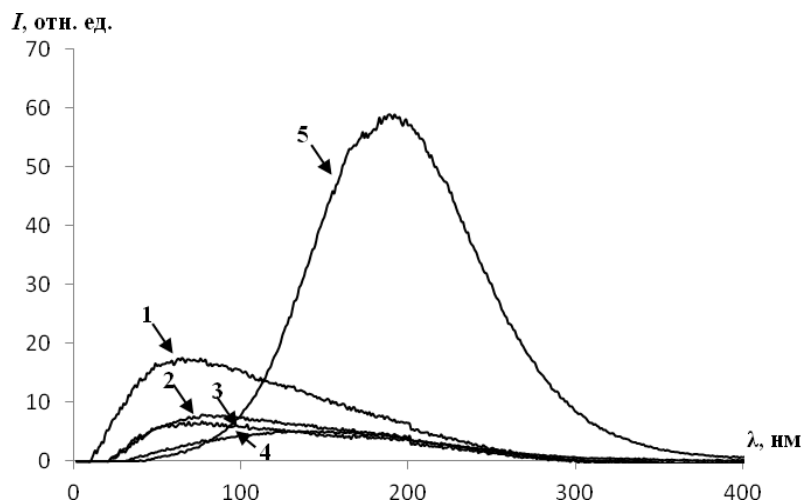
asiyat.nituta@yandex.ru

Халькогениды металлов, в частности твердые растворы сульфидов кадмия и цинка являются перспективными материалами для создания различных оптоэлектронных, фотоэлектрических и регистрационных устройств. Поэтому актуальной задачей является синтез пленок системы CdS-ZnS с контролируемыми свойствами доступным методом, одним из которых является пиролиз аэрозоля тиомочевинных координационных соединений (ТКС).

В данной работе представлены результаты исследования люминесцентных свойств пленок $Zn_{1-x}Cd_xS$ ($0 \leq x \leq 0,4$), полученных из растворов ТКС $[Me(N_2H_4CS)_2Br_2]$ ($Me = Cd, Zn$) в присутствии ионов меди. Концентрация примеси в пленках варьировалась от 10^{-6} до 10^{-4} ат. %.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) синтезированных образцов регистрировались при помощи фотоумножителя ФЭУ R928P (Hamamatsu) в диапазоне 400 – 800 нм, работающего в режиме счета фотонов, и электронно-счетного частотомера ЧЗ–35 А. Для возбуждения ФЛ использовался светодиод НРЛ-Н77V1ВА-V2 с $\lambda = 380$ нм. Интенсивность стационарной ФЛ слоев измерена при комнатной температуре (25 °С).

Спектры ФЛ исследуемых пленок представляют собой широкие сложные полосы, лежащие в области от 400 нм до 700 нм. С увеличением доли сульфида цинка в пленках полоса люминесценции смещается в сторону более коротких длин волн, с уменьшением ее интенсивности для более высокой концентрации ZnS. Добавление в распыляемый раствор ТКС цинка комплексов кадмия происходит формирование непрерывного ряда твердых растворов $Zn_{1-x}Cd_xS$. На это указывает смещение полос свечения в длинноволновую область спектра (см. рисунок).



Спектры фотолюминесценции пленок $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$: 1 – 100; 2 – 90; 3 – 80; 4 – 70; 5 – 60 мол.% ZnS.

Введение активаторной добавки ионов Cu^{2+} ($10^{-6} - 10^{-4}$ ат.%) приводит к изменению спектров люминесценции. При увеличении концентрации ионов меди в слоях постепенно подавляется полоса самоактивированной люминесценции и появляется полоса активированного свечения, в результате чего образуются три центра люминесценции, имеющие разный заряд: $(\text{O}_s^* \cdot \text{Cu}_i^{2+} \cdot \text{V}_{\text{Me}}^{2-})^x$, $(\text{O}_s^* \cdot \text{Cu}_i^{2+} \cdot \text{V}_{\text{Me}}^-)'$, $(\text{O}_s^* \cdot \text{Cu}_i^+ \cdot \text{V}_{\text{Me}}^{2-})'$, которые добавляются к собственным дефектам $[\text{V}_{\text{Zn}}\text{Br}_S]'$, $[\text{V}_{\text{Zn}}\text{O}_S]''$, $[\text{V}_{\text{Zn}}\text{O}_i]'''$, а также с участием междоузельных атомов кадмия $\text{Cd}_i^{\cdot\cdot}$ или комплексов дефектов на их основе $[\text{Cd}_i\text{V}_{\text{Cd}}]^x$.

Интенсивность ФЛ при легировании возрастает, достигая максимума для $C_{\text{Cu}} = 10^{-6}$ ат.%. Увеличение концентрации ионов меди до $C_{\text{Cu}} = 10^{-4}$ ат.% уменьшает свечение образцов. Данный факт можно объяснить тем, что при повышении концентрации вводимой примеси могут образовываться кластеры меди Cu_n , где $n = 2, 3, \dots$, которые являются центрами безызлучательной рекомбинации.

Авторы благодарят Центр коллективного пользования Воронежского государственного университета за предоставленное экспериментальное оборудование.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЦИНКА(II), КАДМИЯ(II) И БОРА(III) С МОНОИОД- И ДИБРОМЗАМЕЩЕННЫМИ ДИПИРРОМЕТАМИ: СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА И ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ

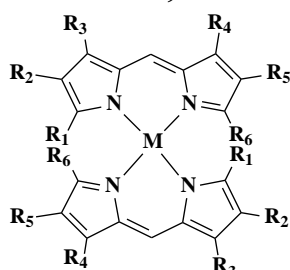
Е.Н. Нуранеева, Г.Б. Гусева, Е.В. Антина

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,

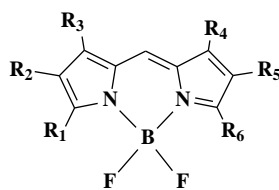
г. Иваново, Россия

vhk-90@bk.ru

Одно из важнейших современных направлений фотоники связано с изучением эффекта «тяжелых» атомов, в том числе, галогенов, введение которых в состав молекулы красителя позволяет изменять соотношение эффективностей флуоресценции и фосфоресценции. Эффекты «тяжелых» атомов на дипирриновых красителях, особенно дипирриноват *d*-металлов, пока мало изучены. В связи с этим, целью настоящей



$[M(L^1)_2] - [M(L^3)_2]$
M = Zn²⁺, Cd²⁺



$[BF_2L^1] - [BF_2L^3]$

L¹: R₁ = R₃ = R₄ = R₆ = Me, R₂ = Et, R₅ = I
L²: R₂ = R₅ = Me, R₃ = R₄ = C₅H₁₁, R₁ = R₆ = Br
L³: R₁ = R₃ = R₄ = R₆ = Me, R₂ = R₅ = Br

работы стали синтез и сравнительный анализ влияния особенностей галогенирования, природы комплексообразователя и среды на спектрально-люминесцентные свойства и термостабильность комплексов Zn(II), Cd(II) и B(III) с моноиод- и дибромзамещенными дипиррометенами.

Комплексы состава [Zn(L¹⁻³)₂], [Cd(L¹⁻³)₂] и [BF₂(L¹⁻³)] получены впервые, особенности авторских методик их синтеза будут представлены в докладе. Структура, спектрально-люминесцентные свойства и термостабильность синтезированных комплексов

подтверждены и изучены методами ¹H ЯМР, РСА, ИК-, масс- и электронной спектроскопии. Синтезированные красители обладают интенсивными хромофорными свойствами (lgε ~ 4,60–5,20 л/моль·см) с максимумом основной полосы поглощения в области λ^{abs}_{max} ≈ 496–546 нм. Сольватохромный

эффект для всех синтезированных хелатов невелик и проявляется в небольшом (до 12 нм) батахромном сдвиге $\lambda^{\text{abs}}_{\text{max}}$ в неполярных средах по сравнению с полярными. Наряду с интенсивными хромофорными свойствами комплексы $[\text{Cd}(\text{L}^{1-3})_2]$, $[\text{Zn}(\text{L}^{1-3})_2]$, и $[\text{BF}_2(\text{L}^{1-3})]$ проявляют флуоресценцию в растворах органических растворителей с квантовым выходом от 0,007 до 0,466. Важной особенностью люминофоров Zn(II) и Cd(II) является высокая чувствительность их флуоресценции к свойствам растворителей. Квантовый выход флуоресценции (φ^{fl}) максимален в растворах предельных углеводов, в ароматических средах значение φ^{fl} понижается максимально в ~ 7 раз, а в полярных электронодонорных средах тушится практически до нуля, что обусловлено безызлучательной дезактивацией излучения в следствие π - π -стекинга и дополнительной координации электронодонорных молекул, соответственно. Хелаты $[\text{Zn}(\text{L}^{2-3})_2]$ и $[\text{BF}_2(\text{L}^{1-3})]$, наряду с флуоресценцией, проявляют фосфоресценцию в ближней ИК-области ($\lambda^{\text{ph}}_{\text{max}} \approx 744\text{--}802$ нм).

Другими практически важными характеристиками синтезированных люминофоров являются показатели их термостабильности. Температуры начала деструкции дипиррометенатов $[\text{Cd}(\text{L}^{1-3})_2]$, $[\text{Zn}(\text{L}^{1-3})_2]$, и $[\text{BF}_2(\text{L}^{1-3})]$ попадают в диапазоны 242–275 °С, 201–261 °С и 179–260 °С соответственно. В общем случае дипиррометенаты, бромированные по 4,4'-позициям на 80 °С стабильнее, чем 4'-моноиод- и 5,5'-дибром-замещенные аналоги.

Полученные результаты позволяют рекомендовать иод- и бромзамещенные дипиррометенаты Zn(II) и Cd(II) в качестве флуоресцентных сенсоров полярности среды, а BF_2 -комплексы представляют практический интерес в качестве лазерных красителей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-33-00611-мол-а).

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ИОНОВ Tm(III) В РАСПЛАВЛЕННЫХ ФТОРИДАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

А.С. Пайвин¹, А.О. Вершинин¹, А.А. Хохряков¹, А.М. Потапов²

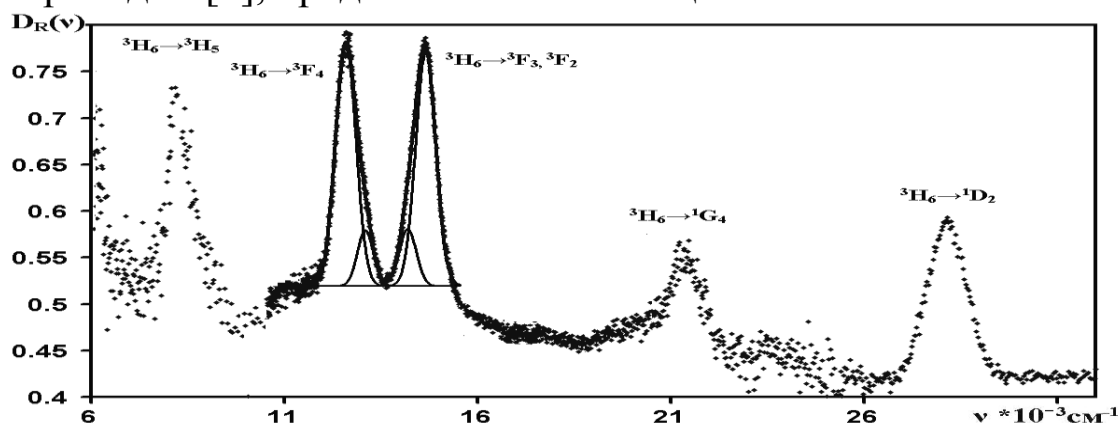
¹Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

²Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,

г. Екатеринбург, Россия

9221717036@mail.ru

Методом электронной спектроскопии, получены спектры поглощения ионов тулия в расплавленных системах: LiF-TmF₃ (T=1200 К), NaF-TmF₃ (T=1300 К), NaF-3%CaF₂ (T=1200 К), KF-1%NaF(T=1200 К) и 11,5%NaF-46%KF-42,5%LiF (T=950 К). Методика измерений и пробоподготовка описаны в работе [1]. Максимумы полос поглощения, подвергнутые разложению на гауссовские компоненты, отнесенные к известным электронным переходам [2], представлены в таблице 1.



Электронный спектр расплавленной смеси LiF-TmF₃, T=1200 К
[TmF₃]=0,02мол.дол.

Аналогичны, выделенным в спектре Tm³⁺ электронным переходам, изучаемых расплавленных фторидных систем, спектры кристаллов типа эльпасолита с шестикоординированными комплексами TmF₆³⁻ [2]. О влиянии второй координационной сферы Tm³⁺ можно судить по изменению расщепления «гиперчувствительного» электронного перехода ³H₆→³H₄ [3], расщепленного на два компонента Г₁ и Г₅. Наибольшее расщепление наблюдается в системе LiF-TmF₃ (Δν=527 см⁻¹). Расщепление происходит под влиянием второй

координационной сферы, где большее деформационное влияние на ионы тулия оказывает однозарядный ион лития.

Присутствие во второй координационной сфере разнозаряженных ионов Na^+ , Ca^{2+} сильнее расщепляет гиперчувствительный электронный переход $\Delta\nu=429 \text{ см}^{-1}$, чем одинаково заряженные ионы в смеси KF-NaF $\Delta\nu=360 \text{ см}^{-1}$. Это связано с меньшим искажением комплексной группировки TmF_6^{3-} полем катионов натрия и калия, чем двухзарядным кальцием.

Таблица 1

Максимумы переходов электронных спектров расплавов фторидов щелочных металлов содержащих ионы Tm^{3+} (см^{-1}).

Переход	LiF- TmF_3	NaF- TmF_3	NaF- CaF_2 - TmF_3	KF-NaF- TmF_3	FLiNaK- TmF_3
$^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5$	8224	8246	8246	8251	8318
$^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$	12573, 13100 $\Delta\nu=527$	12512, 12893 $\Delta\nu=381$	12522, 12951 $\Delta\nu=429$	12423, 12741 $\Delta\nu=318$	12552, 13018 $\Delta\nu=466$
$^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_3$, $^3\text{F}_2$	14667, 14194	14649, 14618	14049, 14612	14663, 14002	14071, 14611
$^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{G}_4$	21224	21169	21289	21335	21448
$^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{D}_2$	28159	28127	28397	28095	28264

Работа выполнена в рамках исполнения государственного задания №0396-2015-0077 с использованием оборудования ЦКП «Урал-М».

1. Хохряков А.А., Пайвин А.С., Норицын С.И. Спектрально-аналитический комплекс для регистрации спектров высокотемпературных расплавов и границы его применимости // Расплавы. 2014., № 1., С. 62–70.

2. Thorne J.R.G., Qinghua Z., Denning R.G. Evidence for a spin-correlated crystal field-two-photon spectroscopy of thulium III in the elpasolite $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Tm}$ // J.Phys.: Condens. Matter. 2001., V. 13., P. 7403–7419.

3. Henrie D.E., Fellows R.L., Choppin G.R. Hypersensitivity in the electronic transitions of lanthanide and actinide complexes // Coord. Chem. Rev. 1976., V. 18., P. 199–224.

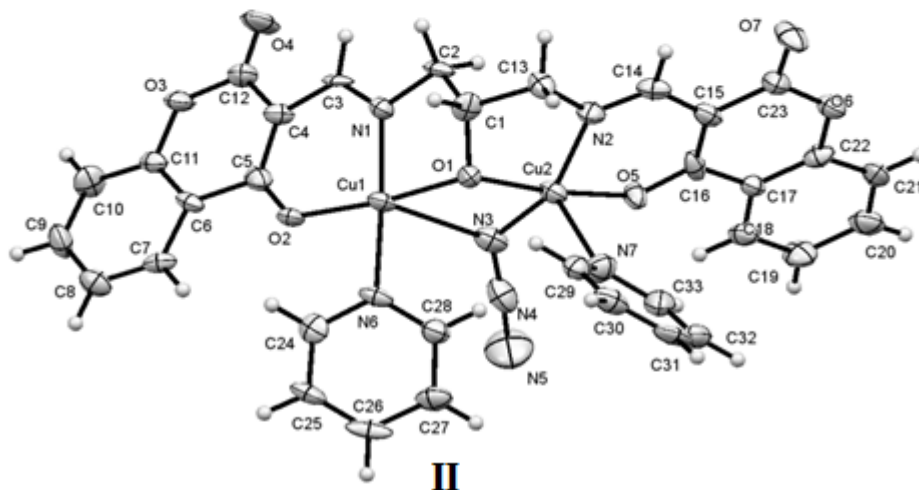
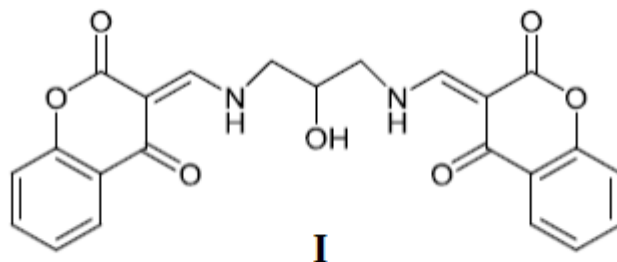
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОСОБЕННОСТЕЙ МАГНИТНОГО ОБМЕНА В БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ МЕДИ(II) С ЛИГАНДНЫМИ СИСТЕМАМИ НА ОСНОВЕ АЗОМЕТИНОВ И ГИДРАЗОНОВ

*И.В. Панков, В.В. Луков, И.Н. Щербаков, С.И. Левченков,
Л.Д. Попов, Ю.П. Туполова, А.А. Цатурян
Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
Safiron123@gmail.com*

Изучение электронного строения и свойств полиядерных комплексов, в которых два или большее число парамагнитных центров связаны магнитным обменным взаимодействием, является одним из основных направлений в современной координационной химии. При этом выявление взаимосвязи параметров обменного взаимодействия с особенностями строения полиядерных комплексов играет ключевую роль для понимания магнитных свойств подобных систем и составляет теоретическую основу для синтеза групп соединений с заданными магнитными характеристиками. Направленный выбор лигандной системы, обуславливающий возможность получения систематических рядов обменно-связанных комплексов прогнозируемого строения с широким варьированием природы и строения обменных фрагментов, представляет собой один из основных подходов к решению обозначенной проблемы. Потенциально такими свойствами обладает бис-азометин 1,3-диаминопропан-2-ола и 4-гидрокси-3-формилкумарина (I). Данный лиганд способен образовывать гетеромостиковые биядерные комплексы, в которых металлоцентры связаны двумя неэквивалентными сверхобменными каналами — эндогенным мостиком, сформированным алкоксидным атомом кислорода изопропанольного фрагмента и дополнительным экзогенным мостиком лиганда (II), который может быть выбран из большого числа подходящих соединений.

Измерения магнитных свойств показали, что комплекс II имеет меньшее, по сравнению с чисто-спиновым, значение эффективного магнитного момента — 1,35 М.Б. при комнатной

температуре в расчете на один ион металла, величина параметра обменного взаимодействия составила -326 cm^{-1} .



Такое антиферромагнитное взаимодействие является необычным для систем данного типа, в связи с чем была предположена возможность образования тетраядерного комплекса и для интерпретации данного феномена был проведен квантово-химический расчет возможных структур **II**.

Проведенный анализ полученных соединений, сочетающий результаты магнетохимического эксперимента и теоретическую квантово-химическую обработку данных, показал высокую плодотворность получаемых совместных результатов относительно выявления строения образующихся обменно-связанных систем особенно в ситуациях, когда прямой РСА либо чрезвычайно затруднен, либо технически невозможен. При этом в будущем продуктивность такого подхода будет только нарастать, что обусловлено повышением уровня квантово-химических расчетов при увеличении производительности средств компьютерной обработки данных.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ДИКАРБОЛЛИДА КОБАЛЬТА МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР НА ЯДРАХ ^{11}B

*В.И. Пасько, С.Н. Дугин, П.П. Белов, О.В. Алексеенко,
Э.Л. Гуркова, М.Г. Кузнецова, А.В. Кисин, П.А. Стороженко*
Государственный НИИ Химии и Технологии
Элементоорганических Соединений, г. Москва, Россия
carboran@mail.ru

Впервые металлокарбораны были синтезированы в 1965 году [1,2]. Первыми из синтезированных металлокарборанов являлись бис(1,2- и 1,7-)дикарболлиды кобальта. Классическим подходом к синтезу дикарболлидов кобальта является депротонирование нидо-[7,8(7,9)- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}$]⁻ сильными основаниями до дианионов [7,8(7,9)- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$]²⁻ с последующим взаимодействием с хлоридом кобальта (CoCl_2) [1,2]. В процессе поиска новых путей синтеза дикарболлидов переходных металлов был установлен факт нетипичного образования дикарболлидов кобальта при взаимодействии ацетата кобальта ($\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) с нидо-дикарбаундекаборатами калия и цезия в среде кипящих органических кислот (уксусной и пропионовой) [3]. Продукты реакции: [*сotto*-3,3'- $\text{Co}(1,2-\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2$] и [*сotto*-2,2'- $\text{Co}(1,7-\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2$], в виде калиевой или цезиевой солей образуются с высокими выходами (85–95%) при перемешивании исходных компонентов в кипящих уксусной или пропионовой кислотах в течении 4–12 часов с последующим выделением. Проведено изучение кинетики образования продуктов реакции методом спектроскопии ЯМР на ядрах ^{11}B . На основании полученных данных (спектров) выведены формулы для вычисления мольных концентраций и выходов продуктов реакции. Результаты представлены на рисунках 1 и 2.

Таким образом, в нашей лаборатории разработаны новые методы синтеза дикарболлидов кобальта и мониторинга протекания реакции методом спектроскопии ЯМР на ядрах ^{11}B .

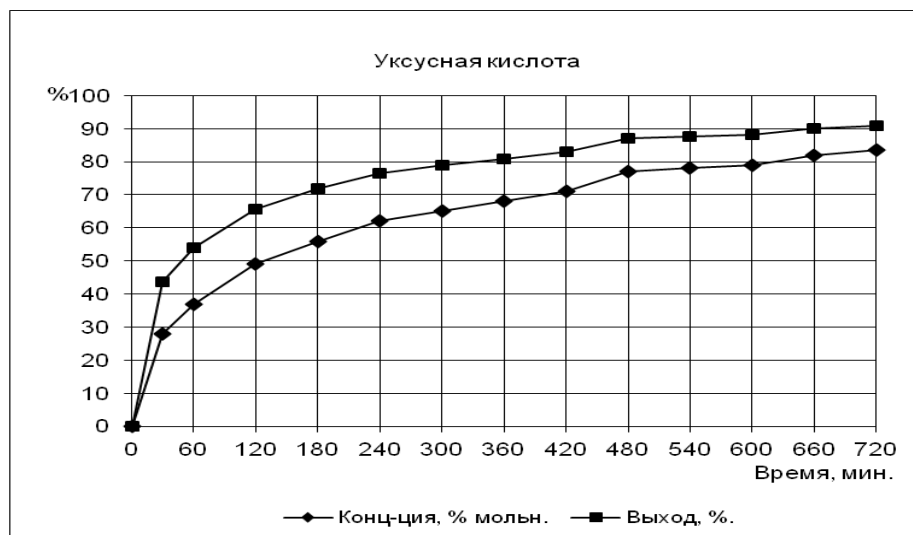


Рис. 1. Кинетика образования дикарболлида кобальта в кипящей уксусной кислоте (118 °С).

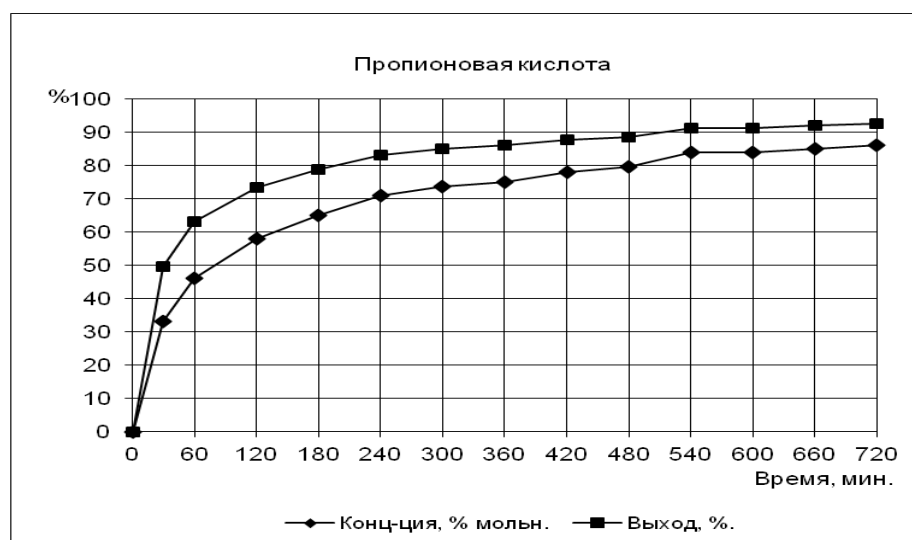


Рис. 2. Кинетика образования дикарболлида кобальта в кипящей пропионовой кислоте (132 °С).

1. Hawthorne M.F., Young D.C., Wegner P.A. Carbametallic Boron Hydride Derivatives. I. Apparent Analogs of Ferrocene and Ferricinium Ion // J. Am. Chem. Soc. 1965., V. 87., P. 1818.

2. Hawthorne M.F., Andrews T.D. Carborane Analogues of Cobalticinium Ion // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1965., P. 443.

3. Dugin S.N., Alexeyenko O.V., Gurkova E.L., Kuznetsova M.G., Kisin A.V., Storozhenko P.A., Pasko V.I. Unexpected synthesis of cobalt dicarbollides in organic acids // The 7th European Meeting on Boron Chemistry, Suzdal, Russia. 2016., P. 14.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ФАКТОРОВ СОСТАВА НА ПРОЦЕСС ГИДРАТАЦИОННОЙ АКТИВАЦИИ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ В СИСТЕМЕ «СУЛЬФОИОНОМЕР-НИКЕЛЬ(II)»

Н.Н. Петров, Д.В. Грицун, М.Н. Пирогов, Н.Н. Буков
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
nikpetro@yandex.ru

Ионика твердофазных систем является стремительно развивающимся междисциплинарным направлением, имеющим огромный научно-технический потенциал. Особое место здесь занимают синтетические иономеры, обладающие комплексом физико-химических характеристик, обеспечивающих их высокую практическую значимость.

Исследования, проведенные нами ранее, свидетельствуют о высокой перспективности системы «полимер-сульфоиномер-никель(II)» для получения функциональных интеллектуальных защитных материалов. При этом основным свойством, от которого зависят антидеградационная и самодиагностическая функция материала, является активируемая в процессе гидратации ионная проводимость [1].

В докладе обобщены данные по изучению влияния факторов состава на процесс активации проводимости органо-неорганических ионогенных пленок при их гидратации. Изучено влияние изменения количества введенных ионогенных групп, природы подвижного неорганического иона, в том числе и при его комплексообразовании с амино-лигандами.

Показано влияние изучаемых факторов на эффективность переноса заряда при его гидратационной активации, изучены изменения в механизме ионного транспорта при варьировании природы носителя заряда и влияние состава изучаемых систем на их функциональные электрохимические характеристики.

1. Патент РФ №2578243. Способ диагностирования скрытого коррозионного дефекта. Дата публикации 27.03.2016 г.

ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ В МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСАХ ЛАНТАНИДОВ

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

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

²*Морской государственный университет*

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

nvpetrochenkova@mail.ru

Интенсивность флуоресценции Ln^{3+} в лантанидсодержащих полимерах как правило низка (малая величина ϵ лантанид-ионов, отсутствие эффективного внутримолекулярного переноса энергии с уровней макромолекулярного лиганда на уровни Ln^{3+}). Одним из каналов трансформации энергии в лантанидных макромолекулярных комплексах (ММК) и возможным способом сенсбилизации флуоресценции Ln^{3+} является перенос энергии возбуждения между разными редкоземельными ионами. Более высокая локальная концентрация функциональных групп макромолекулярного лиганда и ионов в полимерном комплексе может способствовать эффективному обмену энергией между лантанид-ионами [1].

Изучение флуоресцентных свойств разнометальных ММК $\text{Eu}(\text{III})$ и $\text{Tb}(\text{III})$ с сополимером акриловой кислоты и этилметакрилата (ЕМАА_{19,7}, содержание акриловой кислоты в полимере = 19,7 мас.%) показало, что при введении в ММК иона-соактиватора Tb^{3+} увеличивается интенсивность флуоресценции Eu^{3+} , что может свидетельствовать о переносе энергии с Tb^{3+} на Eu^{3+} . Анализ спектров возбуждения люминесценции также позволяет говорить о наличии эффективного переноса энергии с $^5\text{D}_4$ уровня иона Tb^{3+} на $^5\text{D}_0$ уровень иона Eu^{3+} .

Изоморфное замещение ионов $\text{Eu}(\text{III})$ и $\text{Tb}(\text{III})$ ионом $\text{Y}(\text{III})$ в ММК состава $\text{Ln}_x/\text{Y}_{1-x}$ -МММА и $\text{Ln}_x/\text{Y}_{1-x}$ -ЕМАА приводит к сенсбилизации люминесценции лантанидного иона. Максимальный эффект коллюминесценции наблюдается в разнометальных комплексах $\text{Eu}_{0,6}/\text{Y}_{0,4}$ -ЕМАА, $\text{Eu}_{0,7}/\text{Y}_{0,3}$ -МММА и $\text{Tb}_{0,5}/\text{Y}_{0,5}$ -МММА где МММА - сополимер метакриловой кислоты и метилметакрилата, (содержание кислоты = 15,9 мол.%, $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$). Наблюдаемая коллюминесценция в разнометальных ММК $\text{Eu}_x\text{Ln}_{1-x}$.

x- EМАА_{19,7} (Ln = Y, Gd, Tb), может быть обусловлена как появлением в объеме полимера более высокой локальной концентрации функциональных групп макромолекулярного лиганда и ионов (формированию ионных агрегатов) в комплексах с сополимерами, обуславливая более эффективный обмен энергией между ионами, так и взаимным расположением энергетических уровней ионов лантанидов. Действительно, первый возбужденный уровень гадолиния (⁶P_{7/2}) и тербия (⁵D₄) лежат выше метастабильного уровня ⁵D₀ европия, что способствует эффективному переносу энергии возбуждения.

С другой стороны, возможным каналом трансформации энергии в лантанидных ММК и возможным способом сенсбилизации флуоресценции является перенос энергии возбуждения с молекулы хромофора на резонансные уровни Ln³⁺ (“антенный эффект”).

Исследование интенсивности люминесценции сополимеров на основе акрилато-бис-добензоилметаната и акрилато-бис-ацетилацетоната Eu(III) с метил- и бутилметакрилатом, этилакрилатом и стиролом показало, что на интенсивность люминесценции полимеров влияют как природа β-дикетона, так и природа сомомера. Введение дополнительных хромофорных групп в состав полимера, а также варьирование соотношения сомомеров позволило в несколько раз увеличить интенсивность люминесценции Eu-содержащего полимера по сравнению с исходными мономерными комплексами, их гомополимерами и полиакрилатом европия.

1. Мирочник А.Г., Петроченкова Н.В., Жихарева П.А. Макромолекулярные комплексные соединения европия(III) белого свечения // Оптика и спектроскопия. 2014., Т. 116., № 3., С. 60–61.

ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ДЛЯ КОМПЛЕКСОВ Eu(III) И Tb(III) С МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ И ХИРАЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

*В.Ф. Плюснин^{1,2}, А.С. Купряков¹, С.В. Ларионов^{2,3},
Ю.А. Брылева³, J.A. Weinstein⁴, M.D. Ward⁴*

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

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

³*Институт неорганической химии СО РАН,
г. Новосибирск, Россия*

⁴*University of Sheffield, Sheffield, UK
plyusnin@kinetics.nsc.ru*

Комплексы ионов лантаноидов привлекают внимание своей яркой люминесценцией, которая может быть использована в новых технологиях, работающих со светом. В докладе будут представлены результаты по исследованию фотофизических процессов с помощью наносекундного лазерного импульсного фотолиза и времяразрешенной люминесценции для новых комплексов ионов трехвалентного европия, тербия и гадолиния, как в твердом состоянии, так и в растворах.

Строение комплексов EuL и GdL с супрамолекулярной системой 1,8-нафталимид/макроцикл (L) показано на Рис. 1. Регистрация кинетики красной люминесценции Eu(III) показала, что значительная часть энергии попадает на ион за счет переноса энергии из синглетного, возбужденного S_1 состояния нафталимида, несмотря на короткое время жизни этого уровня (~ 1 нс) [1]. Существенную роль играет обратный перенос энергии между 5D_0 и T_1 состояниями европия и лиганда. При больших концентрациях EuL происходит формирование димеров, для которых характерны широкие полосы люминесценции в области 470–500 нм.

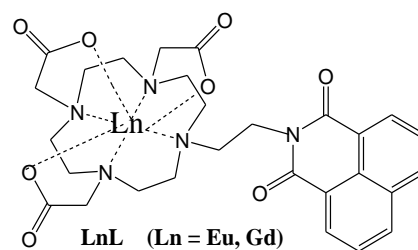


Рис. 1. Комплексы EuL и GdL.

Для дитиолатных комплексов $\text{Eu}((i\text{-Bu})_2\text{PS}_2)_3\text{Phen}$ и $\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3\text{Phen}$ (EuL_3Phen), которые практически не люминесцируют, показано, что обратимый переноса электрона с аниона дитиолата (L^-) на возбужденную молекулу фенантролина в триплетном состоянии ($^3\text{Phen}^*$) внутри координационной сферы происходит за пикосекундные времена. Этот процесс полностью подавляет перенос энергии с $^3\text{Phen}^*$ на ион Eu^{3+} (микросекундный процесс), и фенантролин перестает работать в качестве эффективной антенны [2]. В результате красная люминесценция иона европия полностью исчезает.

При увеличении концентрации хирального лиганда $\text{Phen-R} = \text{L}$ (см. рисунок 2) в ацетонитриле последовательно образуются комплексы $\text{EuL}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{EuL}_2(\text{NO}_3)_3$. Для комплекса с одним лигандом L в координационной сфере красная люминесценция европия отсутствует. Она появляется только для комплекса с двумя лигандами. Лазерный импульсный фотолиз позволил показать, что в комплексе $\text{EuL}(\text{NO}_3)_3$ за счет быстрой релаксации возбужденного триплетного состояния процесс переноса энергии на ион европия подавлен. Для твердых образцов лигандов и комплексов обнаружены процессы миграции возбуждения и высвечивания на "дефектных" центрах.

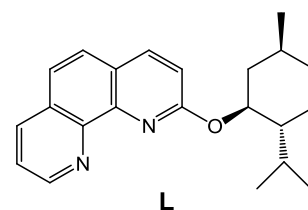


Рис. 2. Хиральный лиганд $\text{Phen-R} = \text{L}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 15-03-00252) и программы совместных лабораторий НГУ и СО РАН.

1. Plyusnin V.F., Kupryakov A.S., Grivin V.P., Shelton A.H., Sazanovich I.V., Meijer A.J.H.M., Weinstein J.A. and Ward M.D. Photophysics of 1,8-naphthalimide/ $\text{Ln}(\text{III})$ dyads ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$): naphthalimide $\rightarrow \text{Eu}(\text{III})$ energy-transfer from both singlet and triplet states // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2013., V. 12., № 9., P. 1666–1679.

2. Kupryakov A.S., Plyusnin V.F., Grivin V.P., Bryleva J.A., Larionov S.V. Interligand electron transfer as a reason of very weak red luminescence of $\text{Eu}((i\text{-Bu})_2\text{PS}_2)_3\text{Phen}$ and $\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3\text{Phen}$ complexes // *J. Luminescence.* 2016., V. 176., P. 130–135.

ИЗМЕНЕНИЕ ЛОКАЛЬНОГО АТОМНОГО СТРОЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ В ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНЕ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИСХОДНОГО ПРЕКУРСОРА

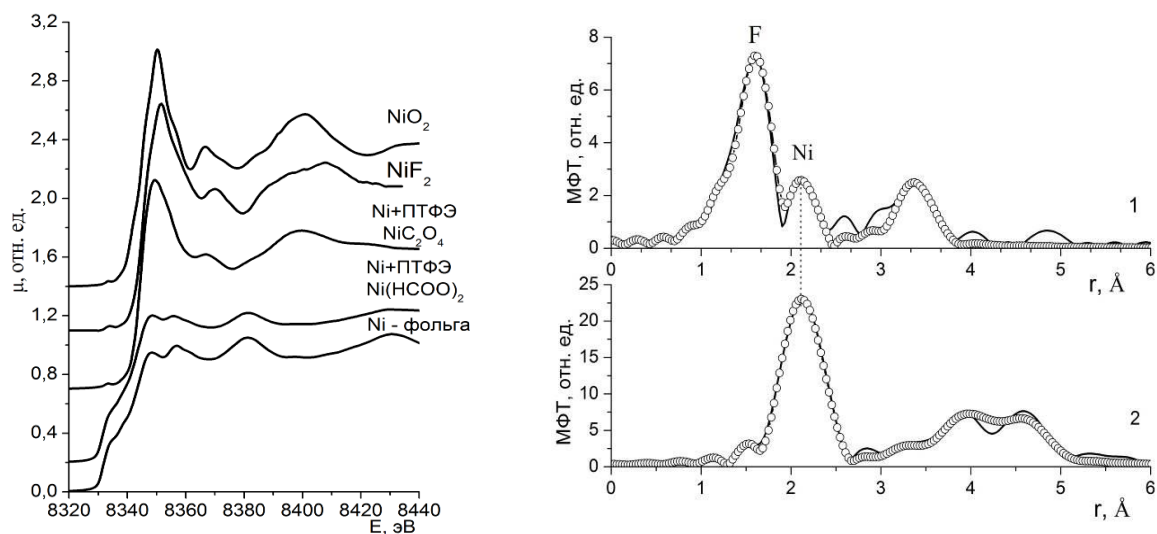
С.С. Подсухина, А.В. Козинкин, В.Г. Власенко

НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону, Россия

svetlanapodsukhina@gmail.com

Методом рентгеновской спектроскопии поглощения проведено исследование локального атомного строения композитов на основе наночастиц никеля в матрице политетрафторэтилена (ПТФЭ), синтезированных из различных прекурсоров: NiC_2O_4 и $\text{Ni}(\text{HCOO})_2$.

Сопоставление нормированных XANES NiK-краёв поглощения нанокompозитов Ni+ПТФЭ из NiC_2O_4 (образец 1) и Ni+ПТФЭ из $\text{Ni}(\text{HCOO})_2$ (образец 2) с XANES NiK-краёв стандартов NiF_2 , NiO и металлического никеля демонстрирует, что XANES образца 2 в деталях совпадает с XANES фольги никеля, а XANES образца 1 с XANES NiF_2 (см. рисунок).



XANES NiK-краёв композитов Ni+ПТФЭ из NiC_2O_4 , Ni+ПТФЭ из $\text{Ni}(\text{HCOO})_2$ и соединений-стандартов: NiF_2 , NiO, фольги никеля (левая панель); МФТ EXAFS NiK-краёв композитов Ni+ПТФЭ из NiC_2O_4 (1) и Ni+ПТФЭ из $\text{Ni}(\text{HCOO})_2$ (2) (правая панель).

На рисунке (правая панель) представлены Модули Фурье-трансформант (МФТ) EXAFS NiK-краёв наночастиц никеля в

образцах 1 и 2. МФТ образца 2 практически совпадает с МФТ металлического никеля. Первой координационной сфере (КС) из атомов металла соответствует пик при $r = 2,12 \text{ \AA}$. Также в МФТ образца 2 присутствуют пики, соответствующие более дальним КС никеля, что указывает на образование металлических наночастиц при использовании $\text{Ni}(\text{HCOO})_2$ в качестве прекурсора. В МФТ образца 1 присутствует малоинтенсивный пик при $r = 2,12 \text{ \AA}$, соответствующий Ni...Ni расстоянию как в металлическом никеле. Основной пик при $r = 1,59 \text{ \AA}$ обусловлен проявлением КС из лёгких атомов, и соответствует Ni...F расстоянию. Пик МФТ при $r = 3,38 \text{ \AA}$ соответствует расстоянию Ni...Ni как во фториде никеля. Количественные характеристики ближайшего атомного окружения атомов никеля в исследованных соединениях, полученные из анализа EXAFS приведены в таблице. Из данных таблицы видно, что параметры локальной структуры образца 2 совпадают с параметрами для металлического никеля, тогда как для образца 1 наблюдается наличие расстояний, характерных как для фторида никеля, так и для металлического никеля.

Таблица 1

Параметры локального атомного окружения атомов Ni в композите наночастицы Ni в ПТФЭ (R – межатомное расстояние, N – координационное число, σ^2 – фактор Дебая-Валлера, Q – функция невязки).

Соединение	N	$R, \text{ \AA}$	$\sigma^2, \text{ \AA}^2$	КС	$Q, \%$
Ni+ПТФЭ (из NiC_2O_4)	3,0	2,01	0,0050	F	3,8
	1,0	3,53	0,0050	F	
	1,5	3,73	0,0050	Ni	
	0,65	2,43	0,0073	Ni	
Ni+ПТФЭ (из $\text{Ni}(\text{HCOO})_2$)	7,5	2,49	0,0062	Ni	1,1
	2,0	3,52	0,0062	Ni	
	10	4,31	0,0062	Ni	
	7	4,97	0,0062	Ni	

Работа выполнена в рамках реализации Базовой части госзадания в сфере научной деятельности (№ БЧ 0110-11/2017-37).

ИНДУЦИРУЕМАЯ ТРИОКСАЛАТОМ ЖЕЛЕЗА ФОТОДЕГРАДАЦИЯ ГЕРБИЦИДА 2,4-ДВ

И.П. Поздняков^{1,2}, П.С. Шерин^{2,3}, В.Ф. Плюснин^{1,2}

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

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

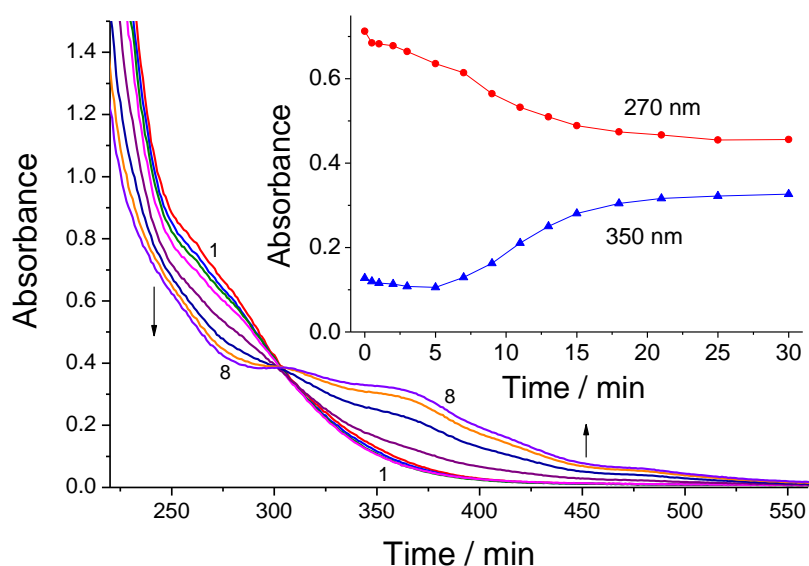
³*Международный томографический центр СО РАН,
г. Новосибирск, Россия
pozdneyak@kinetics.nsc.ru*

Интерес к фотохимии комплексов Fe(III) с алифатическими кислотами связан с генерацией активных форм кислорода (АФК $\bullet\text{OH}$, $\text{HO}_2\bullet$, H_2O_2) при их возбуждении. Образование АФК существенно влияет на баланс органического вещества в окружающей среде и может быть использовано в процессах очистки воды от устойчивых микрозагрязнителей. В данной работе методами оптической спектроскопии, стационарного фотолиза (ртутная лампа, линия 365 нм) и ВЭЖХ была изучена фотодеградация гербицида 2,4-ДВ ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_3$) в водных растворах в присутствии триоксалатного ($\text{Fe}(\text{Ox})_3^{3-}$) комплекса железа. $\text{Fe}(\text{Ox})_3^{3-}$ широко используется для фотодеградации различного рода загрязнителей в связи с высоким квантовым выходом фотолиза этого соединения и активной генерацией АФК при его возбуждении. Однако до сих пор мало внимания уделялось систематическому исследованию пределов применимости данной системы в экологической фотохимии.

Показано, что критическим фактором в эффективности $\text{Fe}(\text{Ox})_3^{3-}$ является концентрация оксалат-иона. Оптимальной является концентрация 1 мМ, при которой удается добиться полной деградации гербицида и его основных ароматических фотопродуктов. Ниже оптимума эффективность ферриоксалатной системы падает из-за быстрой деградации фотоактивной формы ($\text{Fe}(\text{Ox})_3^{3-}$), выше – из-за перехвата АФК избытком лиганда. Концентрация ионов Fe(III) и самого гербицида влияют на эффективность системы значительно слабее.

Впервые обнаружено, что глубокий фотолиз $\text{Fe}(\text{Ox})_3^{3-}$

приводит к его переводу в фотоинертную форму Fe(III)-X, которая не может индуцировать фотодеградацию органических загрязнителей. Данная форма охарактеризована спектроскопически (максимумы поглощения на 305, 360 и 475 нм, см. рисунок). Показано, что образование Fe(III)-X связано с истощением оксалатного лиганда в ходе фотолиза, что позволяет предварительно отнести ее к неким гидролизованным комплексам Fe(III). Образование фотоинертной формы Fe(III) является одним из серьезных недостатков ферриоксалатной системы, и поиск путей преодоления этого недостатка требует дальнейшего исследования. Тем не менее, показана принципиальная возможность подбора условий, обеспечивающих высокую эффективность системы для фотодеградации целевых соединений.



Изменение спектра поглощения $\text{Fe}(\text{Ox})_3^{3-}$ в ходе стационарного (365 нм) фотолиза. (1–8) – спектры после 0, 1, 3, 5, 9, 13, 18 и 30 минут облучения, соответственно. На вставке – изменение оптической плотности на 270 и 350 нм в ходе фотолиза.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 15-03-03376, 14-03-00692).

ВЭЖХ анализ проведен при финансовой поддержке грантов Президента Российской Федерации для молодых кандидатов наук (МК-1515.2017.3)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТЯХ ТРЕНИЯ В МАСЛАХ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОПОРОШОК МЕДИ

*А.Г. Пономаренко¹, М.В. Бойко², А.Г. Галкина², Т.Г. Бойко²,
М.В. Никогосов², Т.А. Ширяева², И.В. Шевченко³*

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

²НПК ООО «Дон-Инвек», г. Ростов-на-Дону, Россия

*³ Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
invек@mail.ru*

Трибометрические процессы в смазочных маслах протекают с участием компонентов масла и твердой фазы – железа, введение нанопорошка меди усложняет трибохимические и физические процессы формирования пленок на поверхностях трения.

Проведение исследований в среде химически инертного вазелинового масла показало, что первой стадией является процесс формирования пленки металлической меди. Наблюдается значительный подъем температуры и ускорение трибохимических процессов окисления и сшивки компонентов вазелинового масла с образованием сшитой полимерной пленки на поверхностях трения.

Введение в состав масла лигандов и сложных эфиров способствует формированию трибополимерной пленки [1]. В присутствии нанопорошка меди добавление лиганда активирует процессы комплексообразования и формирования пленки меди. Введение сложного эфира меняет состав трибополимерной пленки и триботехнические свойства композиции.

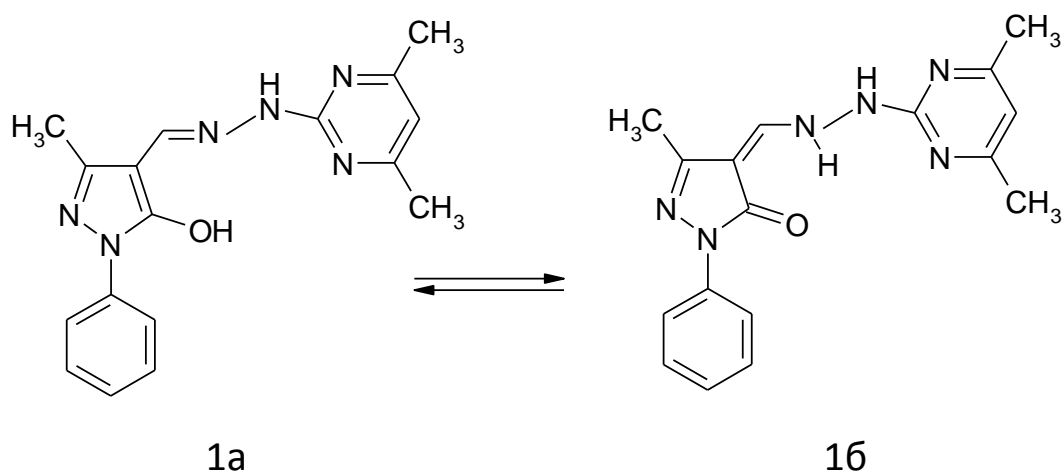
Исследование трибохимических процессов проводили с использованием методов ИКС, РЭМ, сканирующей зондовой микроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа.

1. Пономаренко А.Г., Бойко М.В., Калмыкова А.Г., Бойко Т.Г., Ширяева Т.А., Бурлов А.С. Трибохимические процессы в моторном масле с добавлением наночастиц меди и азометинового лиганда // Трение и износ. 2016., № 5., С. 510–516.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
КОМПЛЕКСОВ Cu(II) И Zn(II) НА ОСНОВЕ
4,6-ДИМЕТИЛПИРИМИДИЛГИДРАЗОНА 1-ФЕНИЛ-3-
МЕТИЛ-4-ФОРМИЛ-5-ГИДРОКСИПИРАЗОЛА**

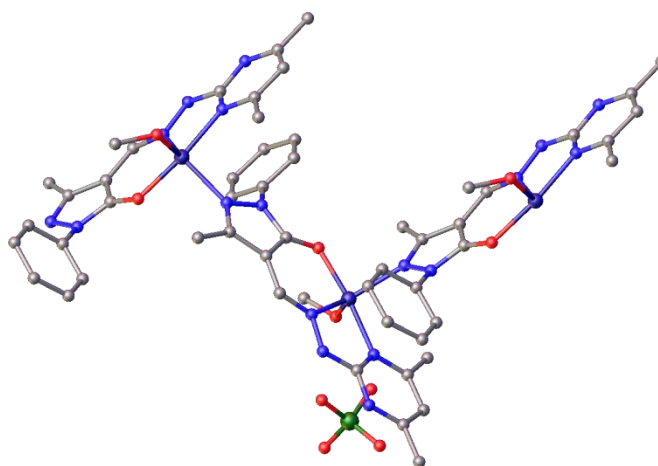
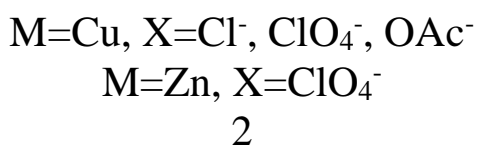
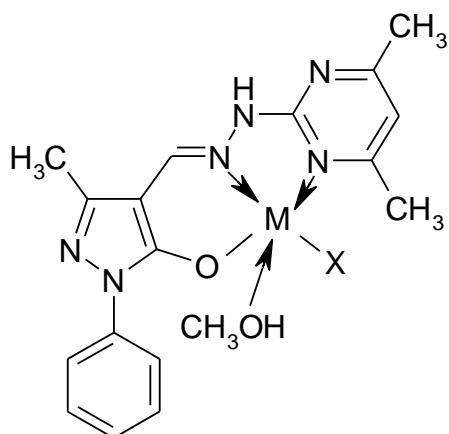
*Л.Д. Попов, Ю.П. Туполова, А.А. Цатурян, И.Н. Щербаков,
Я.В. Зубавичус, В.В. Власенко, С.А. Бородкин, В.В. Луков*
Южный Федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
tup_u@mail.ru

Синтезирована и исследована новая лигандная система – продукт конденсации 1-фенил-3-метил-4-формил-5-гидроксипиразола с 2-гидразино-4,6-диметилпиридином, а также её комплексы с медью(II) и цинком(II).



Соединение 1 может существовать как в енольной (1а), так и кето- (1б) формах. Данные ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопии позволяют предположить, что основной формой является кетонная 1б. Для предсказания наиболее устойчивой формы гетарилгидразона 1 было проведено квантово-химическое моделирование (B3LYP/6-311G(d)) пространственной и электронной структуры таутомеров для изолированной молекулы. Результаты расчётов показали, что енольная форма 1а дестабилизирована по сравнению с кетонной на 2,08 ккал/моль.

Гидразон 1 при взаимодействии с солями меди(II) и цинка(II) образует моноядерные комплексы типа 2, состав которых отвечает общей формуле $[\text{M}(\text{HL})\text{X}]\cdot\text{OCH}_3$.



Структура полимерного комплекса Cu(II).

На основании ИК спектров соединений типа 2 можно предположить, что гетарилгидразон в комплексах находится в енольной, монодепротонированной форме и ведет себя как тридентатный ONN-донорный лиганд. Данные ^1H ЯМР-спектроскопии цинкового комплекса подтверждают координацию лиганда в монодепротонированной форме. Эффективные магнитные моменты комплексов меди(II) при комнатной температуре близки к чисто-спиновым значениям для иона Cu^{2+} и практически не изменяются при охлаждении до точки кипения жидкого азота, что указывает на их моноядерное строение.

На основе гетарилгидразона 1 также был получен координационный полимер меди(II), полимерная структура которого реализуется за счет образования донорно-акцепторной связи между ионом меди одного мономерного фрагмента молекулы комплекса с атомом азота пиразолоновой части соседнего мономерного фрагмента (см. рисунок). Проведено ЭПР-спектральное и магнетохимическое исследование обменного взаимодействия в комплексе.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПНИКТОГЕНИДНЫХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ

А.С. Пронин^{1,2,3}, Ю.В. Миронов^{1,2}, А.И. Смоленцев²

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

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

*³НИИ экспериментальной и клинической медицины,
г. Новосибирск, Россия
aleksei.s.pronin@gmail.com*

Химия кластерных соединений переходных металлов, в том числе и рения – одна из самых быстро развивающихся областей современной химии. Благодаря своим свойствам, кластерные комплексы рения могут быть перспективными кандидатами в качестве рентгеноконтрастных сред, а также использоваться для создания новых катализаторов.

Данная работа направлена на поиск высокоэффективных подходов к синтезу новых кластерных комплексов рения и детальное изучение их строения и свойств.

В ходе работы было изучено взаимодействие в системе $\text{ReI}_3\text{-X-KCN}$ где $\text{X} = \text{P}, \text{As}$. Впервые получены пниктогенидные кластерные комплексы рения, которые были охарактеризованы методами ИК-, UV-Vis спектроскопии. Строение полученных веществ определено методом РСА на монокристаллах.

Для определения заряда рения был проведен анализ полученных соединений методом РФЭС. Согласно результатам анализа, было обнаружено, что данные соединения являются первыми примерами тетраэдрических кластерных комплексов рения со степенью окисления атома металла равной +3.

Полученные результаты представляют интерес для кластерной химии в целом как новые фундаментальные знания, которые могут быть направлены на дальнейшее исследование возможности использования галогенидов применительно к другим кластерообразующим металлам.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ [15-15-10006].

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ СПЕКТРОСКОПИИ ДИФФУЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ И ЦВЕТОМЕТРИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРА И ХЛОРИД-ИОНОВ

Е.А. Распопова², М.О. Горбунова^{1,2}, И.А. Метелица^{1,2}

*¹Ростовский государственный медицинский университет,
г. Ростов-на-Дону, Россия*

*²Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
mg700@mail.ru*

Твердофазные аналитические реагенты в настоящее время находят все большее применение в анализе различных объектов. При этом для регистрации аналитического сигнала наиболее часто используют спектроскопию диффузного отражения (СДО) и цветометрию [1,2].

Нами показана возможность определения хлора и хлорид-ионов методами СДО и цветометрии с предварительной газовой экстракцией и использованием реактивной индикаторной бумаги (РИБ), импрегнированной метиловым оранжевым (МО). Прототипом методик является спектрофотометрический метод, основанный на измерении светопоглощения растворов красителя, интенсивность которого убывает прямо пропорционально концентрации хлора. В предлагаемых методиках хлор, содержащийся в анализируемых растворах или образующийся из хлорид-ионов в результате реакции $2\text{Cl}^- + \text{Ox} = \text{Cl}_2 + \text{Red}$, извлекается из раствора потоком воздуха и взаимодействует с МО, адсорбционно закрепленным на целлюлозном носителе. Таким образом, реакция обесцвечивания красителя протекает не в растворе, а на поверхности РИБ, что обеспечивает высокую селективность методик, т.е. определению не мешают другие компоненты пробы. В связи с тем, что хлор динамично контактирует с РИБ, происходит концентрирование продукта реакции в реакционной зоне, что значительно повышает чувствительность методик.

Выбраны оптимальные условия определения: кислотность растворов, время и скорость газовой экстракции, окислитель, с использованием модельных растворов, построены шкалы эталонов.

Для количественного определения предложено использовать методы цветометрии и спектроскопии диффузного отражения. Спектры диффузного отражения реакционной зоны РИБ регистрировали на спектрофотометре Varian Cary 5000 UV-Vis-NIR с использованием приставки диффузного отражения DRA – 2500. Значения функции Гуревича-Кубелки-Мунка линейны в диапазоне 0,005–0,1 мг хлора и 0,01–0,2 мг хлоридов в пробе.

Для получения цветометрических характеристик РИБ сканировали и обрабатывали, используя программное обеспечение Adobe PhotoShop. Установлено, что зависимость светлоты канала от концентрации хлора и хлоридов адекватно описывается возрастающей экспоненциальной функцией первого порядка. Наиболее чувствительной функцией является канал G системы RGB. Диапазон определяемых содержаний составляет 0,01–0,2 мг хлора и 0,01–0,3 мг хлоридов в пробе.

Разработана и апробирована на реальных объектах методика анализа хлорированных вод, предусматривающая раздельное последовательное определение хлора и хлоридов из одной пробы с использованием одного набора реактивов и оборудования.

Разработанная методика определения хлоридов апробирована в анализе природных вод и пищевых продуктов, в которых концентрация хлорид-ионов является обязательным нормируемым показателем. Учитывая, что, в отличие от традиционного аргентометрического титрования, предложенная методика не предусматривает использования дорогостоящих реактивов, она может быть рекомендована как более экономичная при проведении мониторинговых исследований.

1. Горбунова М.О., Абакумова Ю.В. Тест-метод полуколичественного определения хлоридов в воде с использованием газовой экстракции хлора // Вода: химия и экология. 2012., № 3., С. 95–99.

2. Горбунова М.О., Кононова А.Ю., Втулкина В.Э. Экстракционное визуально-тестовое и цветометрическое определение хлора в воде с использованием реактивной индикаторной бумаги, импрегнированной метиловым оранжевым // Вода: химия и экология. 2014., № 12., С. 76–80.

ТЕРМО-, ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ В МОЛЕКУЛАХ СПИРООКСАЗИНОВ

*Е.А. Распопова¹, И.А. Метелица^{1,2}, Ю.Р. Абубикерова^{1,2},
Е.А. Метелица², М.О. Горбунова^{1,2}*

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

²Ростовский государственный медицинский университет,
г. Ростов-на-Дону, Россия
el_ras@mail.ru

Спирооксазины в растворах существуют в виде равновесия циклической (**A**) и открытой, мероцианиновой (**B**) форм (схема 1) [1].

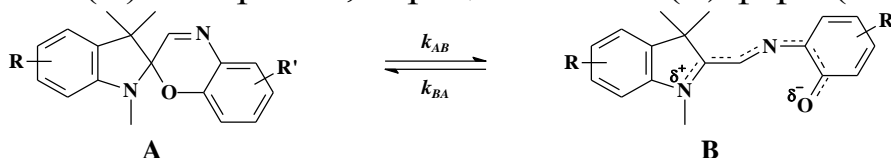


Схема 1

Наличие в структуре мероцианинового изомера атома кислорода с частичным отрицательным зарядом делает его потенциальным лигандом в реакциях комплексообразования с катионами металлов (схема 2).

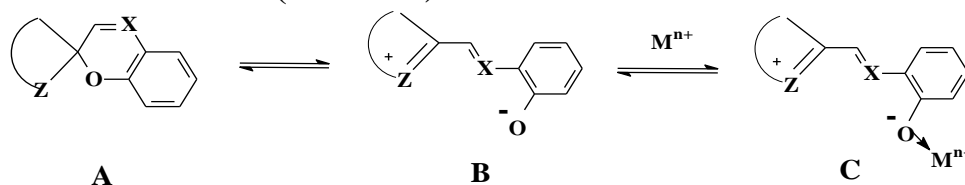


Схема 2

Способность спирооксазинов к комплексообразованию наряду с фотохромными свойствами является предпосылкой к созданию на их основе фотодинамических хемосенсоров на катионы металлов для устройств экологического мониторинга состояния природной среды. Для целенаправленного синтеза спирооксазинов с заданными свойствами необходимо иметь представление о механизмах протекания термо- и фотоиндуцированных трансформаций.

В результате изучения фотохимических и термических реакций изомеризации **A**→**B**, **B**→**A** были установлены следующие фундаментальные корреляции: с ростом энергии активации термических релаксационных процессов (E_{BA}) квантовый выход

фотоокрашивания (Φ_{AB}) уменьшается, в тоже время, квантовый выход фотообесцвечивания (Φ_{BA}) возрастает с ростом энергий активации. Природа отмеченных корреляций может быть связана с особенностями структурного и энергетического механизмов фотоиницированных реакций в молекулах СПО. В процессе образования окрашенного продукта можно выделить две стадии: разрыв $C_{\text{спиро}}-O$ связи и последующие цис-транс изомеризации в устойчивую мероцианиновую форму. В результате исследований методами пикосекундного [2] и фемтосекундного [3] фотолиза было предположено существование короткоживущего цисоидного интермедиата **X** на этом пути. Важный вывод, также сделанный в ходе этих исследований, касается энергетического механизма фотоокрашивания СПО и заключается в том, что в фотоиницированных процессах СПО принимают участие только синглетные возбужденные состояния [2–3]. В результате возбуждения молекулы СПО в S_1 состояние происходит адиабатический процесс разрыва $C_{\text{спиро}}-O$ связи и образование цисоидного изомера мероцианиновой формы **X**(S_1). Далее, вследствие конверсии **X**(S_1) \rightarrow **X**(S_0), процесс развивается на поверхности потенциальной энергии основного состояния и после изомеризации приводит к образованию метастабильного ТТС-изомера. В этом случае становится ясным, что увеличение барьера E_{BA} может привести к уменьшению наблюдаемого окрашенного продукта **B**. А для обратной фотореакции, если предположить ее протекание, также через цисоидный интермедиат **X**, увеличение барьера E_{BA} сделает рециклизацию более вероятной.

1. Локшин В., Сама А., Метелица А.В. Spirooxazines: синтез, строение, спектральные и фотохромные свойства // Успехи химии. 2002, Т. 71., № 11., С. 1015–1039.

2. Aramaki S., Atkinson G.H. Spirooxazine photochromism: picosecond time-resolved Raman and absorption spectroscopy // Chem. Phys. Lett. 1990., V. 170., P. 181–186.

3. Tamai N., Masuhara H. Femtosecond transient absorption spectroscopy of a spirooxazine photochromic reaction // Chem. Phys. Lett. 1992., V. 191., P. 189–194.

СИНТЕЗ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ НИТРОЗОКОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ

Е.Д. Речицкая, А.Н. Махиня, М.А. Ильин, Е.А. Белецкая
Новосибирский национальный исследовательский
государственный университет, г. Новосибирск, Россия
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
г. Новосибирск, Россия
erechitskaya@gmail.com

Координационные соединения платиновых металлов изучаются и используются как фармацевтические препараты [1]. Для нитрозокомплексов рутения показана противоопухолевая активность при меньшей общей токсичности по сравнению с цисплатином, используемым в качестве противоракового средства [2]. Их лечебные свойства связывают с возможностью высвобождения NO посредством фотоллиза и/или термической обработки, который в биологических условиях является медиатором таких процессов, как рост опухолей, регуляция кровяного давления, формирование иммунного ответа [3].

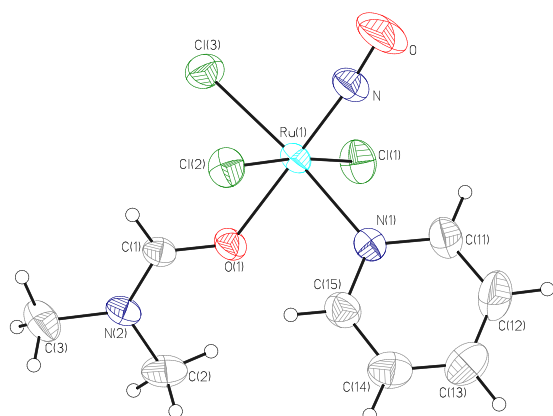
Для соединений нитрозорутения известна также способность к фотоизомеризации NO, что важно для разработки фотоактивных полифункциональных материалов. Облучение светом с определенной длиной волны изменяет координацию NO, связанного через атом азота в основном состоянии, на координацию через атом кислорода в первом метастабильном состоянии (MS1) или одновременно через атомы кислорода и азота для второго (MS2).

Биологическая и фотохимическая активность нитрозокомплексов рутения может варьироваться, в том числе, изменением лигандов в координационной сфере комплекса. Таким образом, существует необходимость синтеза новых соединений нитрозорутения и изучения их свойств.

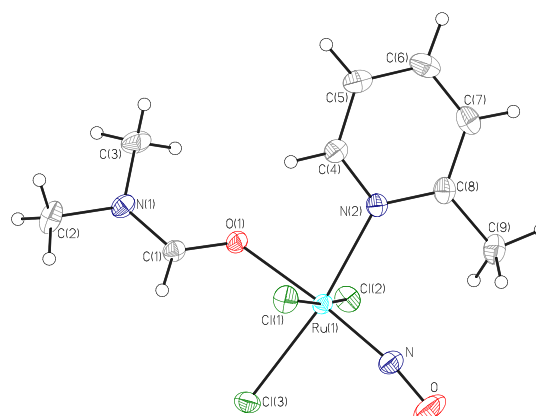
В данной работе представлены методы синтеза *ос*-[Ru(NO)Py(DMF)Cl₃] (I), [Ru(NO)(α -Pic)(DMF)Cl₃] (II), [Ru(NO)(β -Pic)(DMF)Cl₃] (III), [Ru(NO)(γ -Pic)(DMF)Cl₃] (IV), заключающиеся в нагревании соответствующих *гран*-изомеров дипиколиновых (или дипиридинового) комплексов в среде

диметилформамида. Структура соединений **I**, **II**, **III** установлено методом РСА.

Кроме того, путем нагревания в диметилсульфоксиде при 125 °С в течение часа синтезирована комплексная соль *транс*-K[Ru(NO)(DMSO)Cl₄] (**V**) с выходом более 90%. Для этого соединения так же установлена структура и изучено его взаимодействие с пиридином и α-, β-, γ-пиколинами.



cis-[Ru(NO)Py(DMF)Cl₃]



[Ru(NO)(α-Pic)(DMF)Cl₃]

1. Stochel G., Wanat A., Kulis E., Stasicka Z. Light and metal complexes in medicine // *Coordination Chemistry Reviews*. 1998., V. 171., P. 203–220.

2. Sava G., Capozzi I., Clerici K., Gagliardi G., Alessio E., Mestroni G. Pharmacological control of lung metastases of solid tumours by a novel ruthenium complex // *Clinical & Experimental Metastasis*. 1998., V. 16., I. 4., P. 371–379.

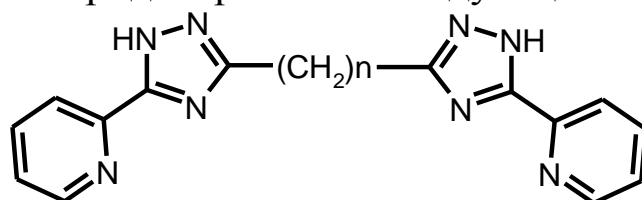
3. Hartinger C.G., Jakupec M.A., Zorbas-Seifried S., Groessl M., Egger A., Berger W., Zorbas H., Dyson P.J., Keppler B.K. KP1019, A New Redox-Active Anticancer Agent – Preclinical Development and Results of a Clinical Phase I Study in Tumor Patients // *Chemistry & Biodiversity*. 2008., V. 5., I. 10., P. 2140–2155.

ОСОБЕННОСТИ КООРДИНАЦИИ СПЕЙСЕРИРОВАННЫХ ПИРИДИЛТРИАЗОЛОВ С ИОНАМИ НИКЕЛЯ(II), КОБАЛЬТА(II) И ЖЕЛЕЗА(II)

И.О. Рюш, А.Н. Гусев

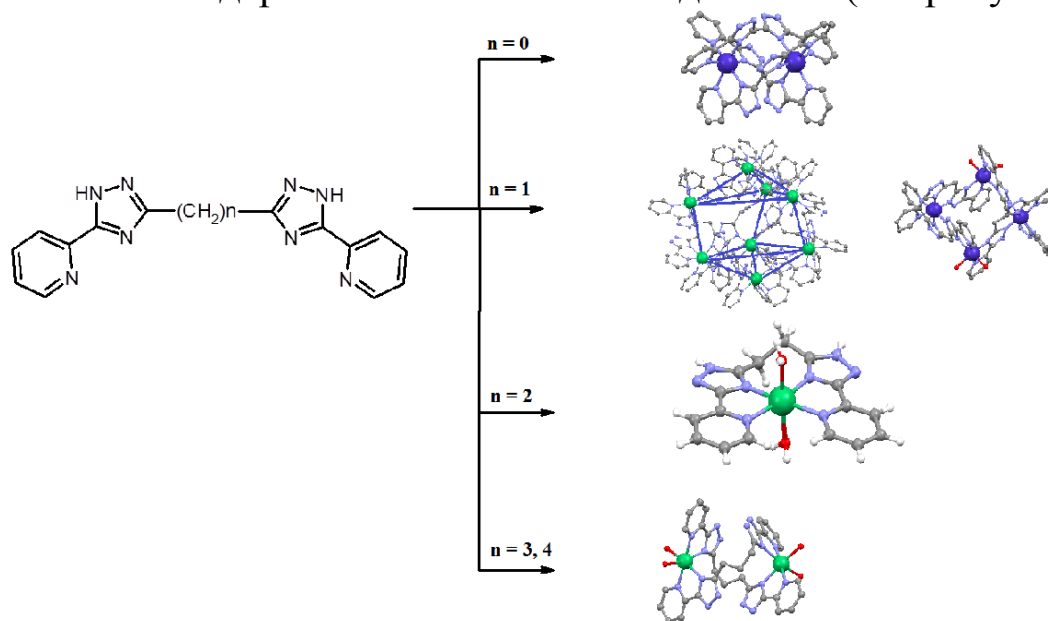
*Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского,
г. Симферополь, Россия
galex0330@rambler.ru*

Исследование процессов самоорганизации в координационной химии в последние десятилетия привлекает повышенное внимание исследователей, поскольку открывает новые подходы к получению полиядерных кластеров. В докладе проанализированы особенности получения полиядерных координационных соединений Ni(II), Co(II) и Fe(II) на базе спейсированных пиридилтриазолов следующего строения.



Целевые комплексы охарактеризованы методами элементного анализа, масс-, ИК-, УФ-спектроскопии. Молекулярное и кристаллическое строение соединений установлено методами РСА. По данным последнего критическими факторами, определяющими строение координационных соединений, являются конформационная подвижность спейсера и окислительно-восстановительные свойства катиона. Установлено, что в условиях комплексообразования в растворах, при $n = 0$ основными продуктами являются биядерные тригеликатные комплексные катионы состава $[M_2L_3]^{x+}$. Использование спейсированных пиридилтриазолов с монометиленовым спейсером позволяет получить би-, тетра- и октаядерные комплексы за счет варьирования соотношения компонентов реакции. Увеличение длины спейсера до двух метиленовых групп приводит к образованию исключительно моноядерных комплексов, в то время как для три- и тетраметиленовых аналогов характерно

образование биядерных комплексных соединений (см. рисунок).



Примеры полиядерных структур, полученных при взаимодействии спейсерированных пиридилтриазолов с ионами никеля(II), кобальта(II) и железа(II)

Проанализированы данные температурной зависимости магнитной восприимчивости для полиядерных соединений. Определены параметры спиновых гамильтонианов для соответствующих систем

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-03-00386).

1. Gusev A.N., Shul'gin V.F., Ryush I.O., Lyssenko K.A., Eremenko I.L. and Linert W. Copper(II), Nickel(II), and Cobalt(II)/(III) A New family of Co(II), Ni(II), Fe(II) triple helicate systems on 5,5'-di(pyridin-2-yl)-3,3'-bi(1,2,4-triazole) basis: synthesis, structure and magnetic studies // *Inorganica Chimica Acta*. 2017., V. 456., P. 136–141.

2. Gusev A.N., Shul'gin V.F., Ryush I.O., Hasegawa M., Kiskin M.A., Efimov N.N., Lyssenko K.A., Eremenko I.L. and Linert W. Copper(II), Nickel(II), and Cobalt(II)/(III) Self-Assembled Polynuclear Complexes of Bis[(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazol-3-yl]methane // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017., № 3., P. 704–714.

СОЕДИНЕНИЯ СОИНТЕРКАЛИРОВАНИЯ ГРАФИТА В ПОЛУЧЕНИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ

*М.В. Савоськин, А.Н. Вдовиченко, Ю.В. Берестнева,
Е.В. Ракша, В.Ю. Вишневский, С.А. Гребенюк, О.М. Падун*

*Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л.М. Лутвиненко, г. Донецк
m.savoskin@ya.ru*

Получен широкий ряд новых акцепторных соединений соинтеркалирования графита (ССГ) с высокой термической стабильностью путем внедрения в нитрат графита органических веществ – сложных и простых эфиров, кетонов, карбоновых кислот и др. Поведение соединений соинтеркалирования в различных растворителях исследовано методом ЯМР ^1H спектроскопии. При обработке нитрата графита, соинтеркалированного уксусной кислотой, 10% раствором этилформиата в CH_2Cl_2 по данным ЯМР ^1H спектроскопии уже в течение 1 ч наблюдается частичное высвобождение уксусной кислоты в раствор и уменьшение концентрации этилформиата в нем (см. рисунок 1).

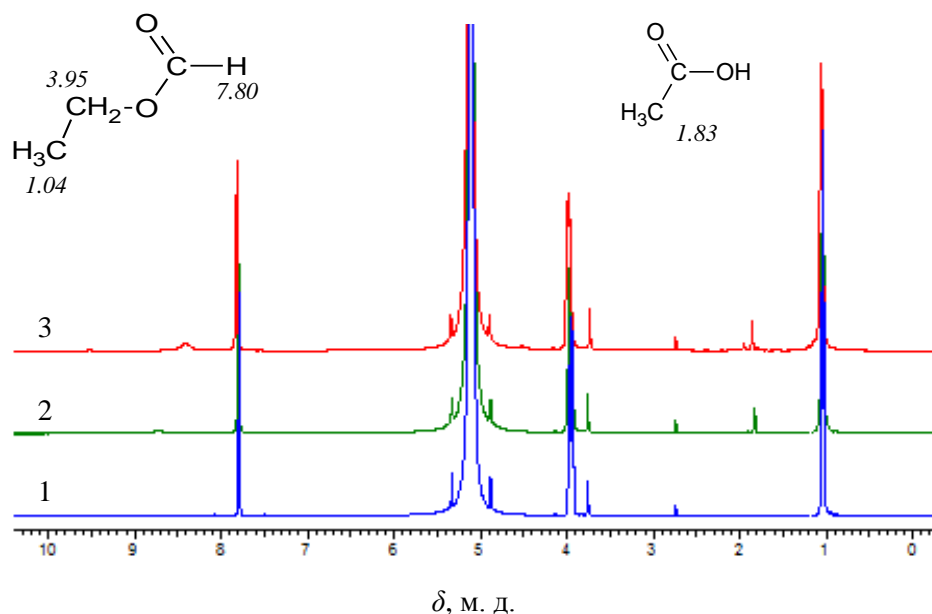


Рис. 1. ЯМР ^1H спектры раствора этилформиата в CH_2Cl_2 до (1) и после (2 – через 1 ч, 3 – через 120 ч) обработки нитрата графита, соинтеркалированного уксусной кислотой

Количество выделившейся уксусной кислоты в раствор за 120 ч составило 0,035 г на 1 г образца, а концентрация этилформиата в растворе CH_2Cl_2 за это время уменьшилась на 36%, что свидетельствует о том, что реакции обмена интеркалантов протекают довольно быстро.

По данным рентгенофазового анализа было установлено, что варьирование природы и состава органических соинтеркалантов позволяет управлять стабильностью/лабильностью получаемых бинарных и тройных ССГ. Возможность управления стабильностью ССГ таким путем наводит на мысль об использовании этого подхода для расслоения графитовой решетки с получением углеродных наночастиц. Углеродные наночастицы получали расслоением ССГ в растворителе под действием ультразвука. На рисунке 2 представлены ПЭМ-микрофотографии углеродных наночастиц, полученных расслоением в этиловом спирте нитрата графита, последовательно соинтеркалированного этилформиатом и этилацетатом. Диаметр наносcrollов составляет 30 – 90 нм при длине от 100 до 400 нм. Плоскостные размеры образующихся графеноподобных частиц варьируют от 1 до 7 мкм (см. рисунок 2б).

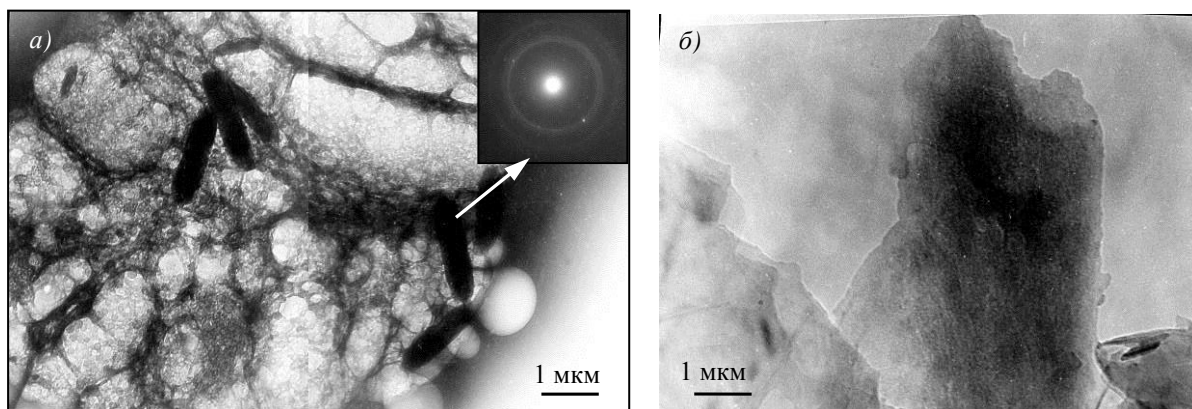


Рис. 2. ПЭМ-микрофотографии наносcrollов (а) и графеноподобных частиц (б), полученных расслоением нитрата графита, последовательно соинтеркалированного этилформиатом и этилацетатом

Представленные результаты показывают, что соединения соинтеркалирования графита являются перспективным исходным материалом для получения углеродных наночастиц.

СИНТЕЗ И СПЕКТРЫ КРС КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТРИХЛОРИДОВ РЗЭ С ПЕНТАХЛОРИДОМ ФОСФОРА

А.Б. Салюлев, Э.Г. Вовкотруб

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
г. Екатеринбург, Россия
salyulev@ihte.uran.ru*

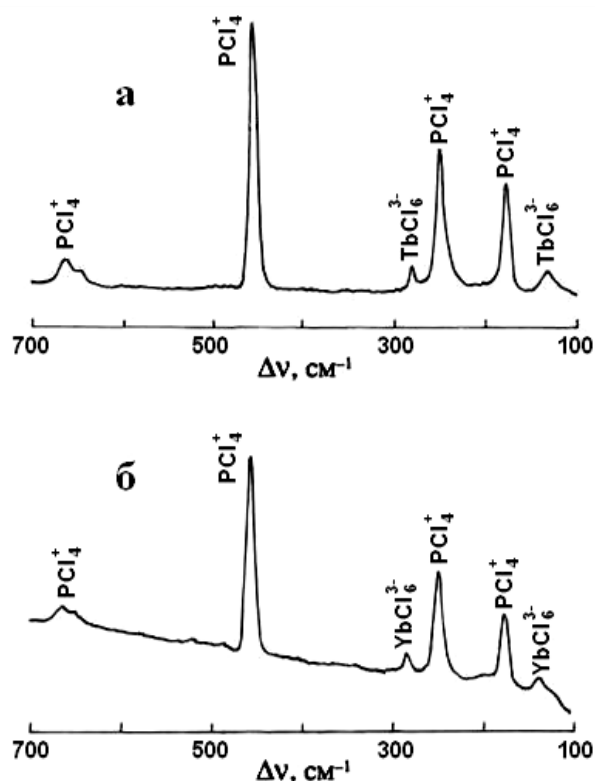
Известны комплексные соединения $x\text{PCl}_5 \cdot y\text{MCl}_n$ пентахлорида фосфора с хлоридами многих поливалентных металлов MCl_n с $n = 3-5$, имеющие в своём составе катионы $[\text{PCl}_4]^+$ и анионы $[\text{MCl}_{n+m}]^{m-}$. Однако сведений о комплексных соединениях PCl_5 с хлоридами редкоземельных металлов в литературе практически нет. В настоящей работе проверяли возможность образования новых хлорокомплексов по оригинальной методике.

Пентахлорид фосфора совместно с тщательно обезвоженными и тонко измельчёнными LaCl_3 , NdCl_3 , EuCl_3 , TbCl_3 , ErCl_3 , YbCl_3 и YCl_3 высокой степени чистоты в течение нескольких суток выдерживали при комнатной температуре в запаянных кварцевых ампулах в среде безводного жидкого хлороводорода. Содержимое ампул до и после удаления из них жидкого HCl исследовали под микроскопом “Leica DMLM” Раман-спектрометра “U1000 Renishaw”, оборудованного notch-фильтром и CCD камерой (Ar^+ -лазер с $\lambda = 514,5$ нм, мощность до 25 мВт, объективы микроскопа $\times 20 \div \times 100$) [1].

Установлено, что трихлориды РЗМ практически не растворимы в сжиженном хлороводороде, а пентахлорид фосфора растворяется очень хорошо в виде катионов $[\text{PCl}_4]^+$. В спектрах КРС, кроме полос растворителя – жидкого HCl , и анионов сольватированного хлора, зарегистрированы полосы этих тетраэдрических катионов. Это могло бы способствовать, по нашему мнению, образованию комплексных хлоридов, включающих фосфор (V) в составе тех же катионов – $[\text{PCl}_4]^+$.

В спектрах КРС растворов и поверхностного слоя кристаллов всех трихлоридов РЗМ после их выдержки в жидком HCl в присутствии PCl_5 зафиксированы полосы катионов $[\text{PCl}_4]^+$ (T_d):

$\nu_1(A_1) \sim 456$, $\nu_2(E) \sim 177$, $\nu_4(F_2) \sim 656$, $\nu_4(F_2) \sim 250$ cm^{-1} и анионов $[\text{LnCl}_6]^{3-}$ (O_h): $\nu_1(A_{1g}) = 275\text{--}298$ и $\nu_5(F_{2g}) = 120\text{--}145$ cm^{-1} (см. рисунок), что подтверждает образование новых комплексных соединений наиболее вероятного состава $[\text{PCl}_4]_3[\text{LnCl}_6]$ [1]. Выход продуктов взаимодействия (хлорокомплексов) возрастает по мере уменьшения размеров трёхзарядных катионов от La^{3+} до Yb^{3+} в ряду трихлоридов РЗМ.



Спектры КРС кристаллов TbCl_3 (а) и YbCl_3 (б) после выдержки в сжиженном HCl в присутствии PCl_5 .

Получены и систематизированы спектроскопические характеристики всех синтезированных хлорокомплексов.

Работа (частично) выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования "Состав вещества" ИВТЭ УрО РАН.

1. Вовкотруб Э.Г., Салюлев А.Б., Стрекаловский В.Н. Вещественный анализ продуктов реакций, протекающих в среде агрессивных сжиженных газов, методом КР-спектроскопии // «Проблемы спектроскопии и спектрометрии». Межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: УГТУ–УПИ. 2010., В. 26., С. 201–208.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА БИЯДЕРНЫХ β-ДИКЕТОНАТОВ ДИФТОРИДА БОРА

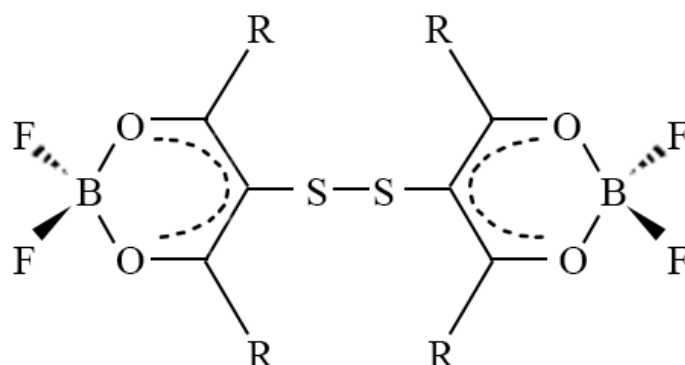
И.С. Самойлов, С.А. Тихонов

Дальневосточный федеральный университет,

г. Владивосток, Россия

samoynov125rus@mail.ru

β-Дикетонаты дифторида бора обладают интенсивной люминесценцией и находят применение в качестве лазерных красителей, органических светодиодов, активных компонентов солнечных коллекторов и других функциональных материалов. Это определяет актуальность исследований электронной структуры соединений данного класса. Методы фотоэлектронной спектроскопии и квантовой химии дают однозначную информацию об электронном строении биядерных комплексов ацетилацетоната ($F_2B\text{AcacS}$)₂ и дибензоилметаната ($F_2B\text{DbmS}$)₂ дифторида бора (см. рисунок).



I. R=Me - ($F_2B\text{AcacS}$)₂

II. R=Ph - ($F_2B\text{DbmS}$)₂

В лаборатории электронного строения и квантовохимического моделирования ДВФУ ранее получены рентгеновские фотоэлектронные (РФЭ) спектры ($F_2B\text{AcacS}$)₂ и ($F_2B\text{DbmS}$)₂. Выбор расчетного метода основан на успешном применении приближения теории функционала плотности (ТФП) для интерпретации фотоэлектронных спектров β-дикетонатов бора [0]. Расчеты велись с помощью пакета квантовохимических программ Firefly 8.1.G с использованием трехпараметрического

обменно-корреляционного функционала B3LYP [0] и базисного набора TZVPP [0].

С целью определения влияния комплексообразователя F_2B на электронную структуру для ацетилацетоната дифторида бора F_2BAsac проведен анализ данных метода ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии [0] и расчетов в приближении ТФП. Две верхние заполненные молекулярные орбитали (МО) F_2BAsac локализованы преимущественно на хелатном цикле. Для третьей и семи последующих орбиталей расчет показал смешивание π - и n -МО хелатного лиганда с орбиталями $F 2p$.

Анализ информации об электронном строении $(F_2BAsacS)_2$ показал заметное смешивание π_3 -МО хелатных циклов и атомных орбиталей $S 3p$. Для $(F_2BDbmS)_2$ наблюдается смешивание орбиталей серы с π -МО хелатных и бензольных циклов. Согласно расчетным данным МО π_4 и n - исследованных комплексов являются дважды вырожденными. На основании результатов моделирования интерпретированы РФЭ спектры $(F_2BAsacS)_2$ и $(F_2BDbmS)_2$.

1. Osmushko I.S., Vovna V.I., Tikhonov S.A., Chizhov Y.V., Krauklis I.V. Application of DFT for the modeling of the valence region photoelectron spectra of boron and d-element complexes and macromolecules // International Journal of Quantum Chemistry. 2016., V. 116., P. 325–332.

2. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 1988., V. 37. P. 785–789.

3. Eichkorn K., Weigend F., Treutler O., Ahlrichs R. Auxiliary Basis sets for main row atoms and transition metals and their use to approximate Coulomb potentials // Theor. Chem. Acc. 1997., V. 97., P. 119–124.

4. Борисенко А.В. Электронное строение и фотоэлектронные спектры шестичленных хелатных комплексов бора со связью В-О и В-N. Дис. канд. хим. наук. Владивосток: ДВГУ физико-технический институт. 1990., С. 203.

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ХЛОРИДА И НИТРАТА МЕДИ (II) С ДИЭТИЛСУЛЬФОКСИДОМ МЕТОДОМ УФ-СПЕКТРОСКОПИИ

*А.Р. Саркисян¹, Г.А. Щагинян¹, Е.А. Казоян¹,
И.Н. Щербаков², Ш.А. Маркарян¹*

¹Ереванский государственный университет, г. Ереван, Армения

²Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

Диэтилсульфоксид (ДЭСО) как и диметилсульфоксид (ДМСО) может найти биомедицинское применение. В частности, ДЭСО имеет ярко выраженное криозащитное свойство, а также является эффективным термозащитным веществом в процессе термической денатурации белков.

Известно, что растворение солей в чистом сульфоксиде сопровождается комплексообразованием. В данной работе методом УФ-спектроскопии исследовано комплексообразование хлорида и нитрата меди(II) в растворе ДЭСО. Образование комплекса с переносом заряда между медью(II) и ДЭСО выражается новой полосой поглощения, с максимумом около 300 нм.

Для оценки числа и положения накладывающихся полос комплексов с различными составами применялись производные второго порядка. С помощью соответствующей программы осуществлялось разложение спектров и подтверждено образование комплексов различного состава в изученных бинарных системах.

Также были вычислены константы равновесия образования этих комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке совместного научного проекта международного конкурса ГКН МОН-РА-ЕГУ ЮФУ РФ 2016.

SYNTHESIS AND PHOTOLUMINESCENCE PROPERTIES OF BIS[2-(1,3-BENZOXAZOL-2-YL)-4,5-DICHLORO-3-(ETHOXYCARBONYL)PHENOLATO]ZINC(II)

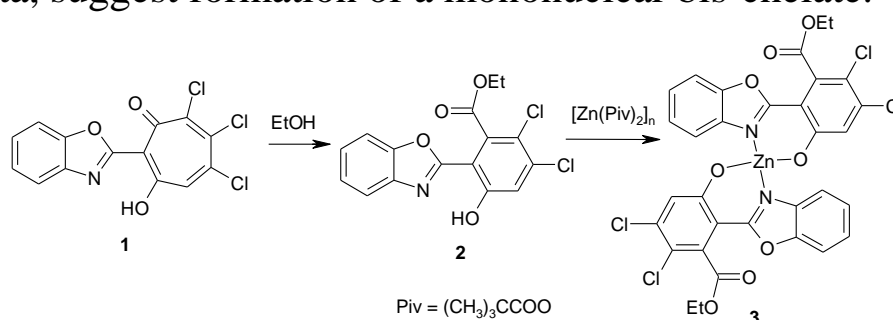
Yu.A. Sayapin^{1,2}, E.A. Gusakov², A.A. Kolodina², S.A. Nikolaevskiy³,
N.I. Makarova², I.O. Tupaeva², I.V. Dorogan², A.A. Burtseva²,
A.V. Metelitsa², V.I. Minkin^{1,2}

¹*Southern Scientific Center, Russian Academy of Sciences,
Rostov-on-Don, Russia*

²*Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal
University, Rostov-on-Don, Russia*

³*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian
Academy of Sciences, Moscow, Russia*
sayapin@ipoc.sfedu.ru

We report the synthesis, structure, absorption and photoluminescence properties of zinc complex **3**, which was obtained from compound **1** as shown in scheme. The structure of **3** was confirmed by IR and ¹H and ¹³C NMR spectra and elemental analysis. The ¹H NMR spectrum of **2** displayed a singlet at δ 12,4 ppm due to hydroxy proton. No OH proton signal was present in the spectrum of **3**, indicating deprotonation of the ligand upon complexation. The IR spectrum of **3** lacked OH stretching band typical of free ligand **2** (3459 cm⁻¹). According to the elemental analysis data the metal-to-ligand ratio is 1 : 2. These findings, in combination with the IR and NMR data, suggest formation of a mononuclear bis-chelate.



According to quantum chemical calculations the ligand planes in complex **3** form a dihedral angle of 102,8° with respect to each other (figure 1). Each plane of the chelate moiety is bent by an angle of 167,9° along the N···O line. The Zn–N and Zn–O bonds are ~2 Å long, the Zn–O bond being shorter. The electronic absorption spectrum of **3** contained an intense longwave maximum at λ =382 nm

with a molar absorption coefficient of $43\,130\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ (figure 2). The theoretical position of the absorption maximum is fairly consistent with the experimental data, which may be regarded as additional evidence in favor of the proposed structure of **3**.

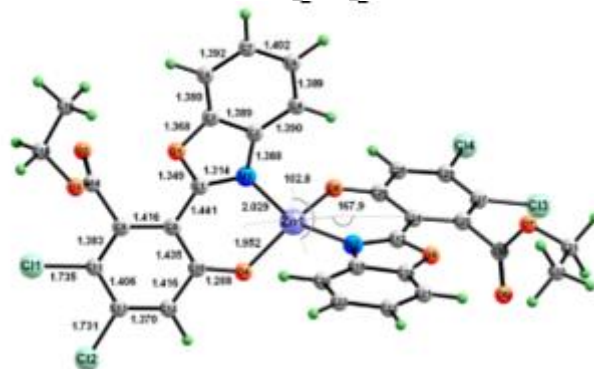


Fig. 1. Molecular structure of zinc(II) complex **3** according to PBE0/PCM/6-311+G(*d,p*) calculations. Bond lengths are given in Å. Bond angles in the coordination entity, deg: N¹Zn¹N² 119,3, N¹Zn¹O⁴ 90,1, N¹Zn¹O⁸ 112,5, O⁴Zn¹O⁸ 136,0, N²Zn¹O⁴ 111,9, N²Zn¹N⁸ 90,1.

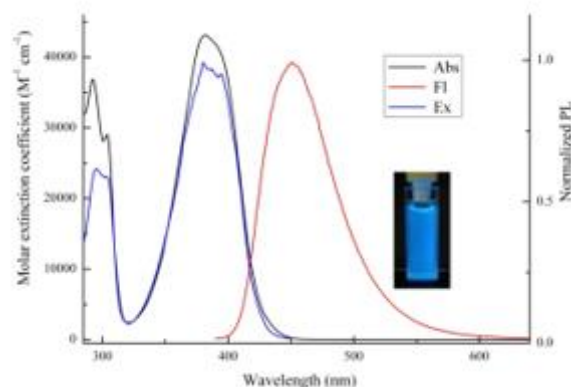


Fig. 2. Electronic absorption, fluorescence excitation ($\lambda_{\text{excit}} 380\text{ nm}$), and photoluminescence ($\lambda_{\text{obs}} 460\text{ nm}$) spectra of a solution of zinc(II) complex **3** in DMSO; $c = 4 \times 10^{-5}\text{ M}$, cell path length $l = 1\text{ cm}$, 293 K.

Strong blue photoluminescence of complex **3** makes it possible to believe that it is promising as luminophore for the preparation of white and colored organic light-emitting diodes.

The work was performed with financial support from the Presidium of the Russian Academy of Sciences within the framework of Program №. 1.8, Russian Foundation for Basic Research (grant 17-53-540003), and the Grants Council of the President of the Russian Federation (grant NSh-8201.2016.3).

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА И ПОЛИСТИРОЛСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ

*Е.В. Свеженцева^{1,2}, Ю.А. Воротников², К.А. Брылев^{1,2},
М.А. Шестопалов^{1,2}*

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

*²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева,
г. Новосибирск, Россия
esvezhentseva@gmail.com*

Октаэдрические галогенидные кластерные комплексы молибдена с формулой $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{L}_6]^n$ (где X = Cl, Br, I, а L = терминальный лиганд) обладают люминесцентными свойствами с выдающимися фотофизическими показателями. Благодаря данному свойству они могут найти ряд применений в биологии и медицине как агенты для биовизуализации. Однако, большинство известных кластерных комплексов данного типа не пригодны для применения в живых системах, поскольку они не стабильны в водном растворе при физиологическом pH = 7,4. Один из способов стабилизации кластерных комплексов в растворе – включение комплексов в биосовместимую матрицу.

В данной работе в качестве матрицы был выбран органический полимер – полистиролсульфонат натрия (PSS). При пропитке полимера раствором кластерного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{X}_8](\text{NO}_3)_6$ в ацетоне были получены материалы $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}@PSS$ с различным содержанием кластерного комплекса.

Полученные материалы были охарактеризованы рядом физико-химических методов. Для всех материалов были записаны спектры люминесценции в твёрдом теле и в растворе и определены значения квантового выхода и времени жизни люминесценции. На основании полученных данных можно сделать вывод, что наилучшими фотофизическими характеристиками обладает материал $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}@PSS$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-180.2017.3

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ БИС(ТИОСЕМИКАРБАЗИДНЫХ) КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) И ЦИНКА(II)

В.С. Сергиенко, И.Н. Полякова, М.Д. Суражская

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

РАН, г. Москва, Россия

sergienko@igic.ras.ru

Определена кристаллическая структура двух комплексов $[M(\text{Tsc})_2](1,5\text{-Nds})$; Tsc = молекула тиосемикарбамида $\text{NH}_2\text{NHC}(=\text{S})\text{NH}_2$, $1,5\text{-Nds}$ = дианион нафталиндисульфокислоты $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{SO}_3)_2^{2-}$, $M = \text{Cu}(\text{I}), \text{Zn}(\text{II})$. Лиганды Tsc координируют атомы металла в обеих структурах бидентатно-хелатным (N, S) способом по вершинам квадрата в структуре I (см. рисунок 1) и тетраэдра в $\text{II} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (см. рисунок 2). Комплексные катионы $M(\text{Tsc})_2^{2+}$ и анионы $1,5\text{-Nds}^{2-}$ в структуре I центросимметричны, в II в общей позиции. Структурные единицы кристаллов I, II объединены разветвленной сеткой межмолекулярных нелинейных слабых взаимодействий N-H...O.

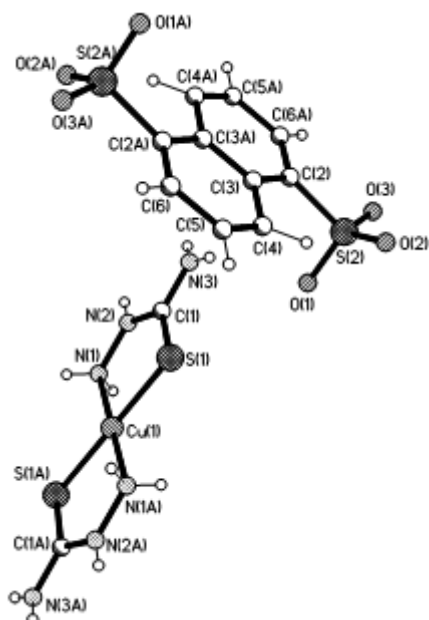


Рис. 1. Структура
комплекса I.

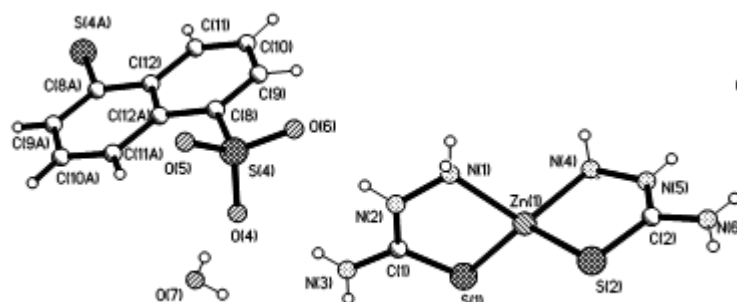


Рис. 2. Структура комплекса II.

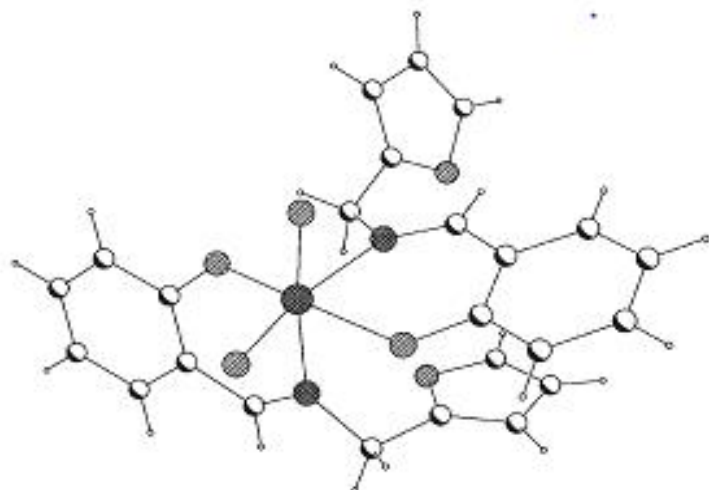
ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ МОНО- И БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА(VI) С ЗАМЕЩЕННЫМИ САЛИЦИЛИДЕН-2- ФУРФУРИЛИМИНАМИ

*В.С. Сергиенко¹, В.Л. Абраменко², Ю.Е. Горбунова¹,
А.В. Чураков¹*

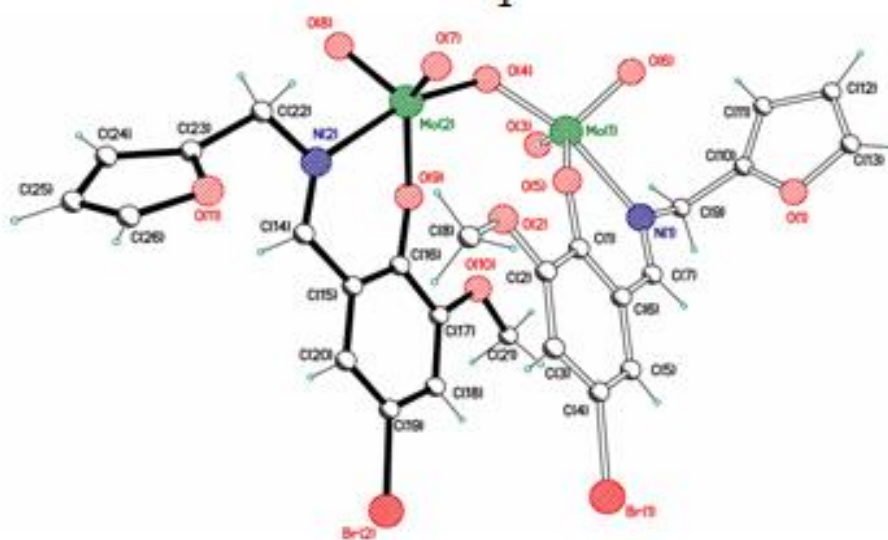
¹*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
РАН, г. Москва, Россия*

²*Луганский государственный университет им. Владимира Даля,
г. Луганск
sergienko@igic.ras.ru*

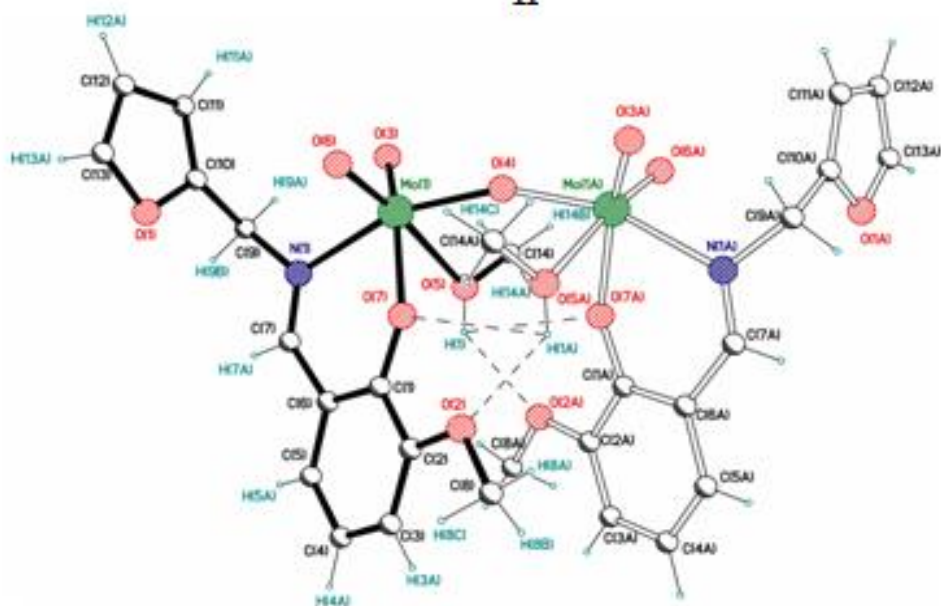
Определена кристаллическая структура комплексов моноядерного $[\text{MoO}_2(\text{L}_2)]$ (I) (см. структуру I); и двух биядерных: $[\{\text{MoO}_2(3\text{-OMe-5-Br-L})\}_2(\mu\text{-O})]$ (II) (см. структуру II), $[\{\text{MoO}_2(3\text{-OMe-L})(\text{MeOH})\}(\mu\text{-O})]$ (III) (см. структуру III); L = салицилиден-2-фурфурилимин. Лиганды L координируют атомы металла в трех структурах бидентатно-хелатным (N, O) способом. В комплексах I–III диоксогруппа MoO_2 имеет цис-конфигурацию, типичную для атомов d^0 -металлов V–VII групп. В двух из трех комплексах атомы молибдена имеют октаэдрическую координацию с 2 атомами N(L) в *транс*-позициях к O(оксо) и 2 атомами O(L), *транс* друг к другу в мономере I; атомами O(L) и O(MeOH) в *транс*-положениях к O(оксо), атомами N(L) и O(мост), *транс* к друг к другу в димере III. В соединении II атомы Mo имеют нетипичную для димеров на основе $[\text{MoO}_2(\text{L})\}_2(\mu\text{-O})]$ координационное число 5 ($2\text{O}_{\text{оксо}}$; $\text{O}_{\text{мост}}$; O, N(L)). Координационные полиэдры атомов Mo в структуре II – промежуточные между квадратной пирамидой и тригональной бипирамидой.



I



II



III

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ Zn(II)
С «ГИДАЗЕПАМОМ» И ПРОДУКТАМИ ЕГО
КОНДЕНСАЦИИ С ПИРОВИНОГРАДНОЙ КИСЛОТОЙ
(ИЗАТИНОМ)**

*Л.С. Скороход¹, А.В. Пуля¹, И.И. Сейфуллина¹, В.Г. Власенко²,
А.Л. Тригуб³, Я.В. Зубавичус³*

¹*Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова,
г. Одесса, Украина*

²*НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону, Россия*

³*Национальный исследовательский центр «Курчатовский
институт», г. Москва, Россия*

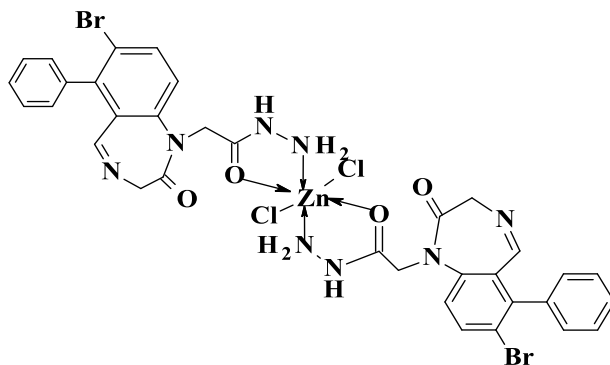
lborn@ukr.net

Одно из основных направлений исследований в бионеорганической химии – это модификация известных лекарственных препаратов вовлечением их в координацию с биометаллами, т.е. создание комплексных соединений, характеризующихся синергизмом действия их биологически активных составляющих. В качестве объектов были выбраны известный транквилизатор дневного типа – «гидазепам» – 2-(7-бromo-2-оксо-5-фенил-3Н-1,4-бенздиазепин-1ил)ацетогидразид (Hydr) и металл «жизни» цинк.

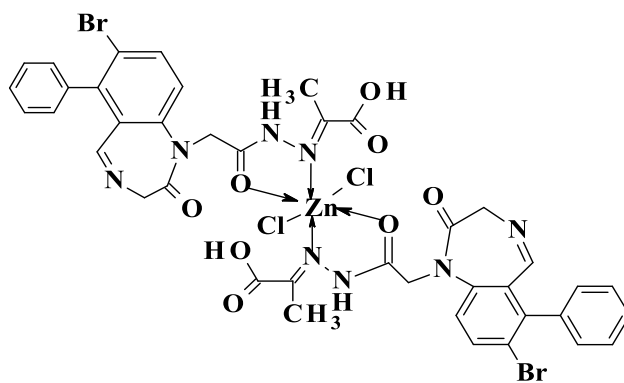
Впервые взаимодействием $ZnCl_2$ с Hydr в этанольно-изопропанольном растворителе получен комплекс $[Zn(Hydr)_2Cl_2]$ (I). Комплексы II, III выделены в процессе самосборки из систем $ZnCl_2$ – Hydr – пировиноградная кислота (HPv); $ZnCl_2$ – Hydr – изатин (Hz).

Полная характеристика I–III получена на основании совокупности данных элементного анализа, измерения электропроводности, термогравиметрии, масс-, ИК-спектроскопии, рентгеновской спектроскопии поглощения (EXAFS). Комплексы I–III – неэлектролиты. В комплексе I Hydr проявляет себя как бидентатный; дополнение КЧ Zn^{2+} до шести происходит за счет хлоридных ионов. В состав II, III входят новые хелатирующие лиганды: продукты конденсации Hydr с HPv (II) и Hydr с Hz (III), что подтверждено данными ИК-спектроскопии (отсутствие $\nu(NH_2)$, $\nu(C=O)$ гидразидной

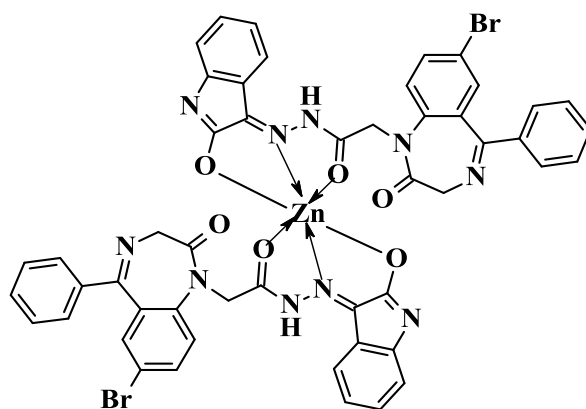
группировки, наличие $\nu(\text{C}=\text{N})$ азометина). Методом EXAFS определено ближайшее окружение Zn^{2+} в исследованных комплексах:



I



II



III

ТВЁРДОФАЗНО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ

З.А. Сманова, Х.У. Усманова, А.Э. Янгибаев, Н.Н. Ахмедова

*Национальный университет Узбекистана
им. Мирзо Улугбека, г. Ташкент, Узбекистан*

Исследованию и применению люминесцирующих комплексных соединений тория, свинца и вольфрама с оксиазосоединениями посвящено большое количество работ, в которых отмечаются закономерности между составом, структурой, свойствами комплексов и их оптическими характеристиками.

Нами предлагаются иммобилизованные оксиазосоединения для концентрирования и определения микроконцентраций тория, свинца и вольфрама сорбционно-люминесцентным и сорбционно-фотометрическими методами [1,2].

В работе представлены данные о взаимосвязи строения, оптических, электронных и других химических свойств комплексных соединений тория, свинца и вольфрама с иммобилизованными на полимерных носителях оксиазореагентами.

Полученные данные могут быть использованы при разработке оптических сенсорных материалов для детектирования микроколичеств вредных металлов, в частности: свинца, тория и вольфрама в объектах окружающей среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке прикладного гранта РУз № А.12.53.

1. Usmanova H., Jurayev I., Smanova Z. Sorbption-fluorimetric determination of lead ion polymer immobilized reagents and application in analysis of natural waters // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. 2016., № 3–4., P. 145–147.

2. Usmanova H., Jurayev I., Smanova Z. Method of determination of wolframium morin // International Scientific Review № 4 (14) XII International Science Conference. Boston. 2016. P. 22–24.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ АЛЮМИНИЯ И БЕРИЛЛИЯ С ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ РЕАГЕНТАМИ

З.А. Сманова, Х.У. Усманова

*Национальный университет Узбекистана
им. Мирзо Улугбека, г. Ташкент, Узбекистан
Smanova.chem@mail.ru*

Работа посвящена разработке сорбционно-люминесцентных методов определения алюминия и бериллия. Предложены новые люминесцентные реагенты для определения бериллия: кальконкарбоновая кислота, эриохром красный В, карминовая кислота; для определения алюминия: кальконкарбоновая и карминовая кислоты. Установлены оптимальные условия комплексообразования алюминия и бериллия с исследуемыми реагентами [1].

Для улучшения аналитических характеристик люминесцентных реагентов успешно применяется метод иммобилизации на твердые матрицы, специфическое действие которых оказывает положительное влияние на химико-аналитические характеристики органических реагентов и их комплексных соединений с ионами металлов [2,3].

Исследована возможность и оптимизированы условия иммобилизации предложенных реагентов на носители различной природы. Исследования показали, что наибольший эффект достигается при иммобилизации кальконкарбоновой кислоты на Amberlit XAD-2, эриохром красного В на Molselect 72 G-15, карминовой кислоты на Silosorb-600 и Floresil. Предложен возможный механизм иммобилизации реагентов на носители.

Изучены спектрально-люминесцентные и протолитические свойства иммобилизованных кальконкарбоновой кислоты, эриохром красного В и карминовой кислоты. Проведено сопоставление аналитических характеристик комплексных соединений алюминия и бериллия с реагентами в растворе и в иммобилизованном состоянии. Показан положительный эффект иммобилизации кальконкарбоновой кислоты, эриохром красного В,

карминовой кислоты для определения бериллия и алюминия.

На основе изученных реакций комплексообразования предложены методики количественного сорбционно-люминесцентного определения алюминия и бериллия иммобилизованными кальконкарбоновой кислотой, эриохром красным В и карминовой кислотой в объектах окружающей среды, пищевых продуктах. Преимуществом предлагаемых сорбционно-люминесцентных методов определения бериллия и алюминия является возможность их определения непосредственно с поверхности иммобилизованных реагентов после сорбционного концентрирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке прикладного гранта РУз № А.12.53.

1. Усманова Х.У., Янгибаев А.Э., Сманова З.А. Комплексообразование ионов алюминия с иммобилизованными аналитическими реагентами // *Universum: химия и биология: электронный научный журнал*. 2016., № 9.

2. Usmanova H., Ahmedova N., Smanova Z.A. Sorbtion-luminescence determination of ions of certain metals immobilized organic reagents // *Research journal «European Research»*. 2016., № 8., P. 24–25.

3. Usmanova H., Jurayev I., Smanova Z. Sorbption-fluorimetric determination of lead ion polymer immobilized reagents and application in analysis of natural waters // *Austrian Journal of Technical and Natural Sciences*. 2016., № 3–4., P. 145–147.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ КОБАЛЬТА НОВЫМ ИММОБИЛИЗОВАННЫМ РЕАГЕНТОМ

З.А. Сманова, И.И. Жураев, Д. Ганпаров, А. Гофуров
Национальный Университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,
г. Ташкент, Узбекистан
Smanova.chem@mail.ru

Целью данной работы является целенаправленный синтез нового органического реагента на основе производных нитрозоафтолов, улучшение с их помощью метрологических характеристик оптических методик определения кобальта, иммобилизацией на волокнистых носителях и разработка на основе этих методик определения кобальта при анализе природных объектов и промышленных материалов.

Изучение ИК спектров реагента 2-гидрокси-3-нитрозоафтаальдегида показало, что в области $\nu_{C=O} = 3023,64 - 2886,82 \text{ см}^{-1}$; $\nu_{C=C} = 1585,46 - 1644,83 \text{ см}^{-1}$; $\delta_{N=O} = 1464,84 - 1621,56 \text{ см}^{-1}$; $\nu_{C-N} = 1070,65 \text{ см}^{-1}$ – появляются валентные колебания, характерные для CO, ароматической C=C, N=O, интенсивная полоса C-N групп соответственно. Также наблюдаются колебания, характерные для ароматических оксимов в области $\nu = 1644,83 \text{ см}^{-1}$; при $875, 765 \text{ см}^{-1}$ – колебания C-H связей 1,2,4-замещённых ароматических ядер и полосы $\nu_{CH} = 3003,64 - 3062 \text{ см}^{-1}$, характерные для аренов. В ПМР-спектре 2-гидрокси-3-нитрозоафтаальдегида наблюдали 7 сигналов протонов: 10,3 м.д.да (1), 11,8 м.у.да (2), 5,3 м.у.да (3), 7,6 м.у.да (4), 5,75 м.у.да (5), 7,9 м.у.да (6), 5,85 м.у (7).

Сравнение спектров иммобилизованного реагента и исходного органического реагента показало, что функционально-аналитические группы ответственные за комплексообразование в иммобилизованном и нативном реагенте аналогичны, что указывает на то, что структура реагента сохраняется и в иммобилизованном состоянии.

Работа выполнена при финансовой поддержке прикладного гранта РУз № А.12.53.

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Cd(II), Zn(II) И Cu(I) С ПРОИЗВОДНЫМИ ТРИАЗОЛА

*К.С. Смирнова^{1,2}, Е.В. Лидер^{1,2}, А.С. Берёзин¹, Н.В. Куратьева¹,
А.С. Потапов³*

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

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

³*Национальный исследовательский Томский политехнический
университет, г. Томск, Россия
smirnova_ksenya96@mail.ru*

Актуальность получения новых люминесцентных материалов и исследования их люминесцентных свойств связана с разработкой точечных источников фотонов для фотоники и необходимостью усиления интенсивности люминесценции, увеличения квантового выхода и варьирования времени жизни.

Данная работа посвящена синтезу и исследованию комплексов Zn(II), Cd(II) и Cu(I) с 1-(1H-бензимидазол-1-ил-метил)-1H-бензотриазолом (L¹), бис(бензотриазол-1-ил)метаном (L²) и 1,3-бис(1,2,4-триазол-1-ил)пропаном (L³).

Были синтезированы комплексы состава: [Cd(L¹)₂Cl₂] (1), [Cd(L¹)₂(NO₃)₂] (2), [Zn(L¹)₂Cl₂] (3), [Cd(L¹)₂Br₂] (4), [Cd₂(L²)(H₂O)(C₂H₅OH)Cl₄]_n·1.5nH₂O (5), [Cd(L³)(H₂O)₂(NO₃)₂]_n (6), [Cd(L³)Cl₂] (7), и [Cu₂(L³)I₂] (8). Соединения изучены с помощью элементного, рентгенофазового и термогравиметрического анализа, электронной и ИК-спектроскопии. С помощью рентгеноструктурного анализа установлена структура комплексов **3**, **5** и **6**.

Показано, что L¹ координируется к цинку(II) монодентатно атомом азота имидазольного цикла. Интерес вызывает тот факт, что насыщенное донорными атомами кольцо триазола в координации к металлу не участвует (см. рисунок 1.). Комплекс **5** имеет полимерно-ленточное строение. В структуре можно выделить блоки, которые попарно связаны между собой двумя молекулами L², координированными бидентатно-мостиковым способом.

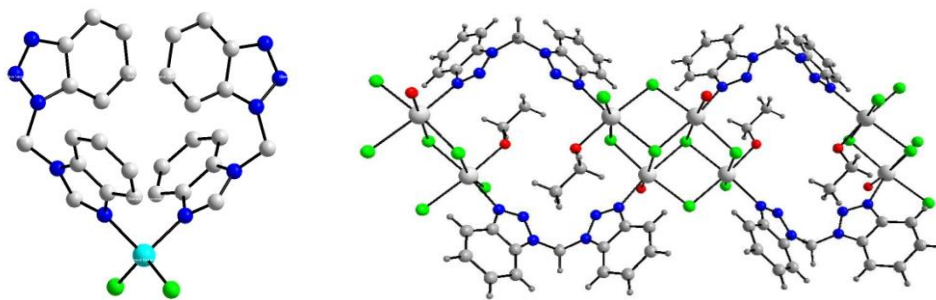


Рис. 1. Структуры комплексов **3** (слева) и **5** (справа).

В комплексе **6** L^3 выполняет мостиковую функцию, связывая ионы кадмия в полимерную цепочку (см. рисунок 2.).

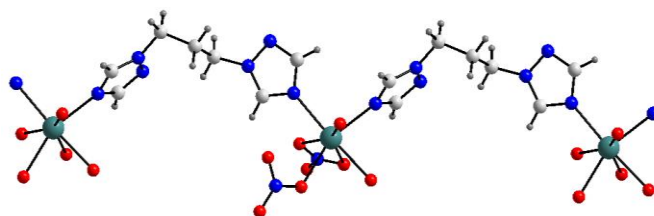


Рис. 2. Структура комплекса **6**.

Были изучены оптические свойства всех полученных соединений. Сняты спектры возбуждения люминесценции и фотолюминесценции поликристаллических образцов лигандов, исходных солей металлов, а также комплексов (см. рисунок 3).

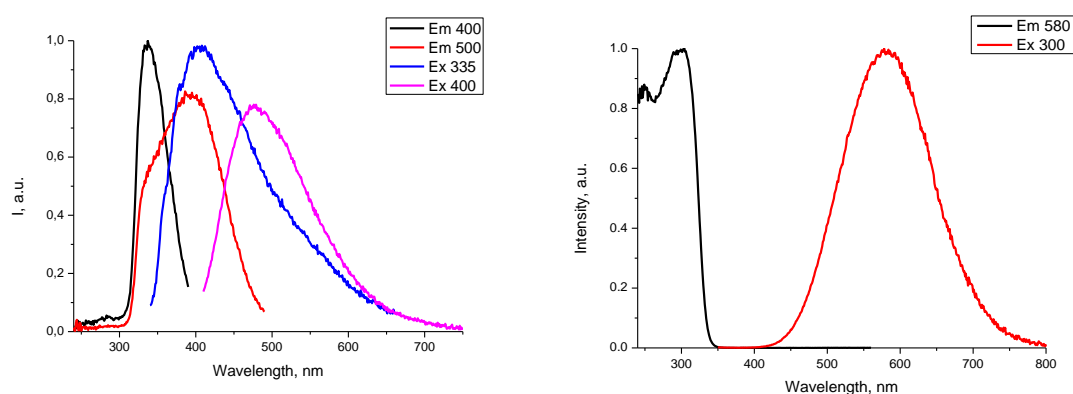


Рис. 3. Спектры ВЛ ($\lambda_{em}=400$ и 500 нм) и ФЛ ($\lambda_{ex}=335$ и 400 нм) для **1**; спектры ВЛ ($\lambda_{em}=580$ нм) и ФЛ ($\lambda_{ex}=300$ нм) для **8**.

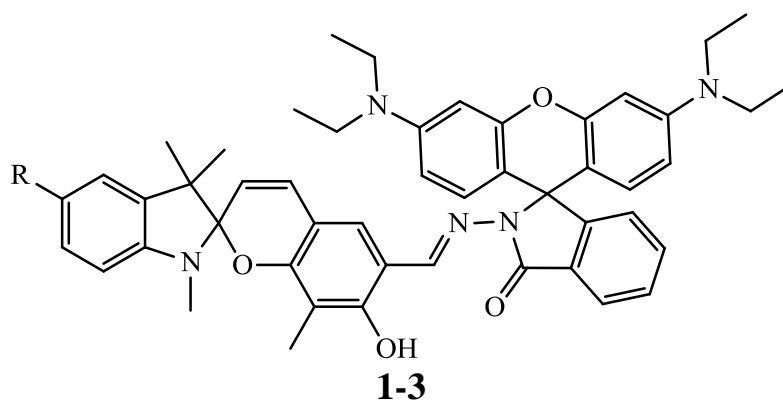
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-00275 мол_а).

СПИРОБЕНЗОПИРАН-ИНДОЛИНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ РОДАМИНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

*Е.В. Соловьева, И.А. Ростовцева, К.Е. Шепеленко,
Н.А. Волошин, А.В. Чернышев, А.В. Метелица, В.И. Минкин*
НИИ физической и органической химии ЮФУ,
г. Ростов-на-Дону, Россия
evsoloveva@sfnedu.ru

В последнее время в качестве полифункциональных сенсоров вызывают повышенный интерес спиросоединения, содержащие флуорофорный фрагмент и демонстрирующие фотоуправляемую флуоресценцию [1,2]. Ряд недавно опубликованных работ посвящен использованию родаминсодержащих соединений в качестве флуоресцентных хемосенсоров для определения катионов переходных металлов [1,3].

Данная работа посвящена синтезу новых фотохромных спиропиранов, содержащих родаминовый фрагмент, связанный метиленаминным спейсером с бензопирановым фрагментом молекулы и различными заместителями в положении 5 индолинового фрагмента. Родамин-замещенные спиропираны **1-3** получены взаимодействием соответствующих 7-гидрокси-6-формилзамещенных спиропиранов и гидразида родамина Б.



1: R = Me; **2:** R = Br; **3:** R = Cl

Строение всех полученных соединений подтверждено данными ^1H ЯМР-спектроскопии. По данным ^1H ЯМР-спектроскопии соединения **1-3** в растворе CDCl_3 существуют в спироциклической форме. В ^1H ЯМР-спектрах исследованных соединений присутствуют характеристические сигналы,

соответствующие протонам алкильных заместителей, аминометиленового спейсера и кольцевым протонам пиранового, индолинового и родаминового фрагментов молекулы.

Спектрально-абсорбционные свойства полученных соединений исследовались в толуоле и ацетоне. В обоих растворителях соединения находятся в спиропиран – спиролактаманной форме, что подтверждается отсутствием полос поглощения в видимой области спектра. В толуоле спектр поглощения закрытой формы характеризуется длинноволновой полосой с максимумом в области 368–369 нм, а также плечом в области 314–315 нм. При переходе к более полярному растворителю наблюдается небольшой гипсохромный сдвиг длинноволновой полосы на 6–7 нм.

Полученные спиропираны **1-3** проявляют иохромные свойства. При добавлении к растворам соединений в ацетоне солей Mn(II), Zn(II), Ni(II), Cu(II), Co(II) и Cd(II) наблюдается появление интенсивной окраски, связанной с комплексообразованием открытой формы родаминзамещенного спиропирана с катионами переходных металлов. Комплексные соединения с цинком обладают интенсивной флуоресценцией с максимумом полосы эмиссии в области 582–585 нм и квантовыми выходами флуоресценции 0,032–0,087.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 16-33-00678).

1. Jeong J.W., Rao B.A., Son Y.-A. Rhodamine-chloronicotinaldehyde-based “OFF–ON” chemosensor for the colorimetric and fluorescent determination of Al³⁺ ions // *Sens. Actuators B*. 2015., V. 208., P. 75–84.

2. Lee M.H., Kim J.S., Sessler J.L. Small molecule-based ratiometric fluorescence probes for cations, anions, and biomolecules // *Chem. Soc. Rev.* 2015., V. 44., P. 4185–4191.

3. Pu Sh., Ding H., Liu G., Zheng Ch., Xu H. Multiaddressing Fluorescence Switch Based on a New Photochromic Diarylethene with a Triazole-Linked Rhodamine B Unit // *J. Phys. Chem. C*. 2014., V. 118., P. 7010–7017.

О СОЛЬВОФОБНЫХ ЭФФЕКТАХ В РАСТВОРАХ ГЕКСАМЕТИЛФОСФОРТРИАМИДА И ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА

*И.А. Солонина¹, З.Ш. Идиятуллин², М.Н. Родникова¹,
Д.А. Сироткин¹*

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

*²Казанский национальный исследовательский технологический
университет, г. Казань, Россия
rodnikova@igic.ras.ru*

Молекулы гексаметилфосфортриамида (ГМФТ) и диметилсульфоксида (ДМСО) амфифильны. Шесть CH_3 – групп в молекуле ГМФТ и две CH_3 – группы в молекуле ДМСО составляют сольвофобную часть молекул; сольвофильную – группы $-\text{P}=\text{O}$ и $-\text{S}=\text{O}$, соответственно. Гидрофобные эффекты в водных растворах ГМФТ обнаружены разными методами, в частности, ЯМР-релаксацией [1]. Водные растворы ДМСО также широко исследованы в связи с их применением в криобиологии. Гидрофобные эффекты показаны, в частности, методом ЯМР [2] и волюметрически [3]. Представляло интерес сравнить сольвофобные эффекты ГМФТ и ДМСО в других растворителях, обладающих, как и вода, пространственной сеткой водородных связей, например, в этиленгликоле (ЭГ).

Методом спинового эхо на протонах были измерены коэффициенты самодиффузии ЭГ и ГМФТ в этиленгликолевых растворах ГМФТ в интервале концентраций 0 – 16,2 мол.% ГМФТ при температурах 33,2 – 51,7 °С и рассчитаны энергии активации процессов самодиффузии. Показано уменьшение подвижности молекул растворителя (ЭГ) в растворе ~ 7 мол.% ГМФТ при 30 °С, исчезающее с повышением температуры, что указывает на сольвофобный эффект ГМФТ в ЭГ, проявляющийся при меньших концентрациях, чем в H_2O (~ 0,15 мол.%).

Обнаружить сольвофобный эффект в этиленгликолевых растворах ДМСО методом спин-эха на протонах в интервале концентраций 0 – 49 мол.% ДМСО и температур 30,6 – 70 °С нам не удалось. Коэффициенты самодиффузии и ЭГ и ДМСО

монотонно увеличиваются с повышением температуры. Энергии активации процессов самодиффузии разных молекул весьма близки.

Сравнение результатов исследования двух этиленгликолевых систем методом спин-эха, показывает, что, несмотря на большую электроно-донорную способность молекулы ГМФТ ($D_{\text{SbCl}_5} = 38,8$), чем ДМСО ($D_{\text{SbCl}_5} = 29,8$), растворы ГМФТ в области малых концентраций обнаруживают сольвофобные эффекты, а растворы ДМСО – нет. Мы объясняем это большой гидрофобной частью (шесть CH_3 – групп) молекулы ГМФТ.

Коэффициент самодиффузии чистого ГМФТ составил $0,344 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{с}$, а энергия активации – 3,86 ккал/моль.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в сфере фундаментальных научных исследований при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №15-03-04007 и № 16-03-00897).

1. Кесслер Ю.М., Емелин В.П., Мишустин А.И. и др. Свойства и структура смесей воды с гексаметилфосфортриамидом // Журн. структ. химии. 1975., Т. 16., В. 5., С. 797.

2. Packer K.J., Tomlinson D.J. Nuclear spin relaxation and self-diffusion in the binary system, dimethylsulphoxide (DMSO) + water // Trans. Faraday Soc. 1971., V. 67., P. 1302.

3. Егоров Г.И., Макаров Д.М. Объемные свойства системы вода–диметилсульфоксид при 278–323,15 К и атмосферном давлении // Журн. физ. химии. 2009., Т. 83., № 5., С. 805.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ САМОАССОЦИИ β -ДИКЕТОНАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

А.Г. Стариков

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

andr@ipoc.sfedu.ru

Комплексы на основе β -дикетонных лигандов представляют широкий класс соединений, активно изучаемых на протяжении нескольких десятилетий. Они применяются в качестве гомо- и гетерогенных катализаторов при синтезе органических соединений, служат основой для создания магнитно-активных материалов. Благодаря высокой термической стабильности и симбатному с температурой изменению давления насыщенного пара дикетонаты используются в качестве прекурсоров для создания металлосодержащих покрытий методом термического осаждения из газовой фазы.

Одним из уникальных свойств комплексов переходных металлов с дикетонными лигандами является склонность к самоассоциации (олигомеризации). Этот процесс сопровождается изменением стереохимии, а в ряде случаев и магнитных свойств металлоцентра. Несмотря на значительное число работ, посвященных изучению строения таких соединений, до настоящего времени не сформировалось единого мнения о природе данного явления.

Для поиска факторов, ответственных за стабилизацию полиядерных структур, проведено систематическое квантово-химическое исследование ассоциатов дикетонатов Co, Ni, Cu и Zn. Методом теории функционала плотности с использованием приближений, учитывающих дисперсионные взаимодействия, изучена зависимость устойчивости олигомеров от типа металла-комплексобразователя и заместителей в лигандах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-13-00573).

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАРАМАГНИТНЫХ АДДУКТОВ БИСХЕЛАТОВ КОБАЛЬТА С РЕДОКС-АКТИВНЫМИ ТЕТРАИМИНАМИ

А.А. Старикова, В.И. Минкин

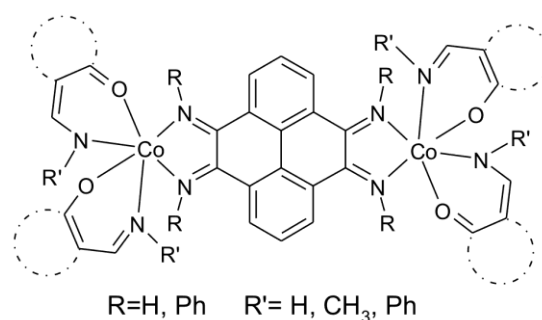
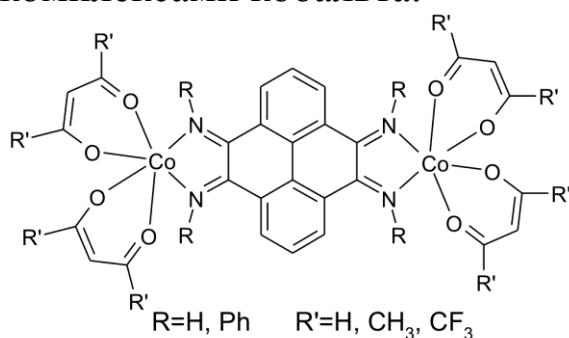
*НИИ физической и органической химии ЮФУ, г. Ростов-на-Дону,
Россия*

alstar@ipoc.sfedu.ru

Би- и полистабильные молекулы, обладающие двумя и более электронными состояниями с различными магнитными свойствами, представляют интерес для разработки элементной базы устройств молекулярной электроники и спинтроники [1]. Примером таких соединений являются комплексы переходных металлов, проявляющие валентноаутомерное (ВТ) поведение, которое определяется внутримолекулярным переносом электрона между металлом и редокс-активным лигандом [2].

Недавно был разработан перспективный способ построения моноядерных ВТ-систем, образованных как электронейтральные аддукты комплекса тетракоординированного металла с бидентатным редокс-активным лигандом [3]. Предложенный подход распространен на биядерные координационные соединения кобальта с тетрадентатными редокс-активными лигандами, которые, согласно расчетам [4,5], удовлетворяют условиям протекания двухступенчатых ВТ перегруппировок [6].

Целью настоящей работы является поиск новых магнитно-активных соединений кобальта, способных претерпевать ВТ-переходы. Для этого проведено квантово-химическое моделирование (DFT UB3LYP*/6-311++G(d,p)) аддуктов пирен-4,5,9,10-тетраиминов с дикетонатными и азометиновыми комплексами кобальта.



Согласно полученным результатам рассмотренные биядерные аддукты устойчивы к диссоциации на исходные молекулы бисхелата и редокс-активного лиганда. Расчет обменных взаимодействий между спинами неспаренных электронов свидетельствует о парамагнетизме всех электромерных форм рассматриваемых систем. Анализ энергетических характеристик термически инициируемых одно- и двухступенчатых ВТ-переходов позволил выявить соединения, проявляющие свойства молекулярных переключателей и спиновых кубитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-13-00573) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-33-00210).

1. Feringa B.L., Browne W.R. *Molecular Switches*. Wiley-VCH : Weinheim. 2011., V. 1,2.

2. Tezgerevska T., Alley K.G., Boskovic C. Valence tautomerism in metal complexes: Stimulated and reversible intramolecular electron transfer between metal centers and organic ligands // *Coord. Chem. Rev.* 2014., V. 268., P. 23–40.

3. Ивахненко Е.П., Кощиченко Ю.В., Князев П.А., Коробов М.С., Чернышев А.В., Лысенко К.А., Минкин В.И. Синтез, строение и динамика смешаннолигандных комплексов кобальта с редокс-активным феноксазин-1-оном // *Доклады АН.* 2011., Т. 438., № 4., С. 485–489.

4. Minkin V.I., Starikova A.A., Starikov A.G. Valence tautomeric dinuclear adducts of Co(II) diketonates with redox-active diquinones for the design of spin qubits: computational modeling // *Dalton Trans.* 2015., V. 44., № 4., P. 1982–1991.

5. Minkin V.I., Starikov A.G., Starikova A.A. Theoretical modeling of valence tautomeric dinuclear cobalt complexes. Adducts of Co^{II} diketonates with cyclic redox-active tetraone ligands // *Dalton Trans.* 2015., V. 44., № 40., P. 17819–17828.

6. Minkin V.I., Starikova A.A. Molecular Design of Valence Tautomeric Mixed-Ligand Adducts of Co^{II} Diketionates with Redox-Active Ligands // *Mendeleev Commun.* 2015., V. 25., № 2., P. 83–92.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМ

Н.И. Стеблевская

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

stblevskaya@ich.dvo.ru

Экстракция соединений металлов – исключительно гибкий метод и, помимо концентрирования и разделения элементов, может успешно использоваться для разработки процессов извлечения соединений из смешанных растворов в фазу экстрагента или кристаллическую фазу, то есть в препаративной химии и технологии получения простых и разнолигандных комплексных соединений элементов при использовании в первом случае экстракции с последующей реэкстракцией, во втором – кристаллизации из органической фазы экстрагирующегося комплекса. С учетом того, что разнолигандным комплексным соединениям европия и тербия с β -дикетонами, ацидо- и нейтральными лигандами, обладающими уникальными люминесцентными, термохромными и фотохимическими свойствами, уделяется большое внимание в связи с возможностью получения новых электролюминесцентных и оптических материалов необходимо изучение закономерностей химии экстракции указанных разнолигандных комплексов с целью применения экстракционных процессов для их синтеза. Использование экстракции для синтеза разнолигандных комплексных соединений РЗЭ может быть в некоторых случаях предпочтительнее традиционных методик. При этом достигается сокращение числа стадий процесса синтеза, улучшается воспроизводимость условий синтеза и появляется возможность выделения индивидуальных комплексных соединений, получение которых затруднено, например, из-за плохой растворимости органического комплексобразующего лиганда или преждевременного гидролиза соли РЗЭ. Исследование комплексообразования европия и тербия с полидентатными лигандами в многокомпонентных экстракционных системах представляет не только практический, но и теоретический интерес. Помимо возможности использования таких систем для

эффективного извлечения и выделения металлов или синтеза разнолигандных комплексов с полезными свойствами, полученные сведения о строении комплексов и типах связывания полидентатных лигандов в них с металлами дают новый импульс для развития представлений координационной химии.

Для изучения механизма экстракционных процессов и установления состава экстрагируемых соединений используются методы насыщения, «угла наклона», изомолярных серий. Особое значение для определения состава и строения экстрагируемых соединений имеют физические методы: инфракрасная, электронная, люминесцентная спектроскопия.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования состава и строения экстрагируемых разнолигандных комплексных соединений европия и тербия в экстракционных системах с ацидо и нейтральными лигандами с использованием методов ИК- и люминесцентной спектроскопии. Экстракционными и физико-химическими методами установлено образование в органической фазе разнолигандных комплексных соединений с соотношением компонентов $\text{Eu}:\beta:\text{Am} = 1:3:2$ при экстракции координационных соединений европия с β -дикетонами (β): ацетилацетоном, дибензоилметаном, гексафторацетилацетоном и теноилтрифторацетилацетоном в бензоле и гексане из нитратных и хлоридных водных растворов в присутствии аминокислот. Установлены состав, строение и определены способы координации лигандов в экстрагируемых соединениях при экстракции европия и тербия нейтральными, хелатообразующими или катионообменными экстрагентами из хлоридных и нитратных растворов в присутствии в водной фазе полидентатных органических водорастворимых соединений: акриламида, трис-гидроксиметиламинометана, фенантролина, дипиридила.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИТАНТАЛАТОВ ЕВРОПИЯ И ТЕРБИЯ

Н.И. Стеблевская, М.В. Белобелецкая

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

stblevskaya@ich.dvo.ru

Неослабевающий интерес к редкоземельным элементам и их соединениям обусловлен разнообразием их свойств и расширением сферы практического применения в химической и оптической промышленности, медицине, атомной и полупроводниковой, лазерной, магнитной и люминофорной технике. В частности танталаты РЗЭ и твердые растворы на их основе широко используются в качестве рентгеноконтрастных веществ, люминофоров, покрытий рентгеновских экранов, оптоматериалов, материалов для электроники [1–3].

Перспективными, по сравнению с высокотемпературными методами твердофазного синтеза различных функциональных материалов, являются так называемые методы «мягкой химии» или растворные методы: экстракционно-пиролитический, золь-гель, осаждение из растворов органических и неорганических растворителей. В случае использования метода пиролиза экстрактов [4,5] не требуется предварительного синтеза прекурсоров, а из-за относительной легкости удаления органического растворителя при варьировании в экстракционных системах органических соединений в качестве комплексообразователей и растворителей возможно получение при низкотемпературном термоллизе различных по составу и формам объектов, в том числе и наноразмерных. В этой связи актуальным становится исследование экстракции соединений РЗЭ из нитратных, хлоридных и других водных растворов различными классами экстрагентов и поиск эффективных экстракционных систем для получения наноразмерных форм простых и сложных оксидов РЗЭ и материалов на их основе.

Настоящее сообщение посвящено изучению возможности получения политанталатов европия и тербия при низкотемпературном пиролизе органических экстрактов на базе

экстракционных систем с различными полифункциональными лигандами, а также исследованию их люминесцентных свойств.

Показана перспективность синтеза низкотемпературным экстракционно-пиролитическим методом политанталатов европия и тербия MTa_xO_y , где $M - Eu$ и Tb , $x - 7$, $y - 19$; $x - 5$, $y - 14$; $x - 3$, $y - 9$. Политанталаты разного состава $EuTa_3O_9$, $EuTa_5O_{14}$ и $EuTa_7O_{19}$, в соответствии с данными рентгенофазового анализа, синтезированы из прекурсоров, соотношение Eu и Ta в которых составляло соответственно $1 : 3$, $1 : 5$ и $1 : 7$. Размеры частиц в образцах политанталатов после диспергирования в этиловом спирте по данным АСМ составляют $80-100$ нм.

Люминесцентные характеристики политанталатов европия и тербия оценивали по спектрам возбуждения и люминесценции при 300 К. В спектрах возбуждения люминесценции политанталатов европия разного состава наблюдаются узкие полосы, соответствующие внутриконтинуальным $f-f$ переходам иона Eu^{3+} . В области $550-700$ нм политанталатные люминофоры на основе европия показывают интенсивную люминесценцию красного цвета с $\lambda_{max} \approx 620$ нм.

Для выбора наиболее оптимальных температуры и времени синтеза каждого из политанталатов РЗЭ с эффективными функциональными свойствами было изучено влияние указанных параметров синтеза образцов на одну из основных характеристик – интенсивность люминесценции. Установлена зависимость люминесцентных характеристик исследуемых политанталатов редкоземельных элементов от температуры и времени пиролиза прекурсоров.

Проведенные исследования зависимости параметров люминесценции политанталатов европия и тербия от времени и температуры пиролиза прекурсоров позволили разработать методики низкотемпературного экстракционно-пиролитического синтеза политанталатных люминофоров.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ N-ОКСИДОВ ПИРИДИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ

В.Д. Стрелков, С.Н. Погребных

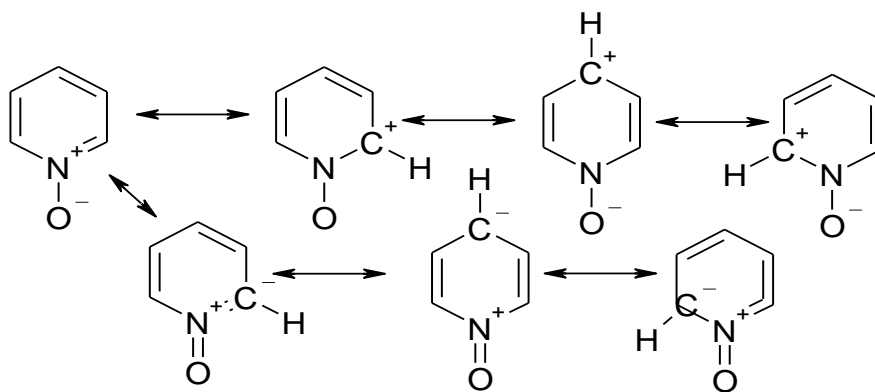
*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия,
vladstrelkov@yandex.ru*

В настоящее время большое внимание уделяется исследованию молекулярных комплексов различных классов соединений с ν -акцепторами.

Особое место занимают исследования молекулярных комплексов N-оксидов гетероароматических соединений. Эти соединения значительно отличаются от своих неокисленных аналогов. Их особенность в том, что они обладают супернуклеофильностью, которая объясняется доступностью реакционного центра.

Особенности строения таких соединений позволяют выступать и в качестве донора, и в качестве акцептора электронов. Данные соединения применяют в технике как высокопроводящие материалы.

N-оксиды пиридина проявляют бóльшую активность в реакциях с электрофилами, чем сам пиридин. Существуют два типа электрофильного замещения в N-оксидах: первый вариант (без добавления нуклеофила) приводит, в основном, к N-оксидам 4-замещенных пиридинов. Это на первый взгляд странное обстоятельство связано с замечательной электронной природой N-оксидной функции, которая может быть одновременно не только акцептором, но и донором электронов. Это может быть видно на схеме:



Имеющиеся сведения позволяют классифицировать молекулярные комплексные соединения по типам взаимодействия и выделить следующие ДАК: 1) комплексы с π -акцепторами; 2) комплексы с σ -акцепторами; 3) комплексы с ν -акцепторами [1,2].

Возможно существование комплексов смешанного типа. Это может происходить в случае взаимодействия акцептора с атомом кислорода N-оксидной группы и с π -системой или взаимодействия акцептора с несколькими донорными центрами.

В работе проведен синтез N-оксидовпиридина, 4-пиколина и никотиновой кислоты, выявлены особенности строения N-окисленных и не окисленных пиридиновых оснований, получены комплексные соединения N-оксидов пиридиновых оснований с солями переходных металлов.

Координирующую способность синтезированных соединений исследовали на N-оксиде никотиновой кислоты, осуществляя реакцию комплексообразования с ионами Cu^+ и Co^{2+} в среде этилового спирта. Полученные соединения исследовали при помощи спектроскопии в УФ- и видимой области. В случае меди и кобальта наблюдается гипсохромный сдвиг максимума полосы поглощения в видимой области, что свидетельствует об успешном протекании комплексообразования.

1. Андреев В.П., Рыжаков А.В. и др. Донорно-акцепторные комплексы гетероароматических N-оксидов // Химия гетероциклических соединений. 1995., № 5., С. 760–772.

2. Преждо В.В., Ващенко Е.В. и др. Протоноакцепторная способность заместителей пиридин – N-оксидов // Журнал общей химии. 2000., Т. 70., № 1., С. 123–129.

АЦИЛМОЧЕВИНЫ И УРЕТАНЫ НА ОСНОВЕ АМИДОВПИРИДИН-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ – ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ЛИГАНДЫ

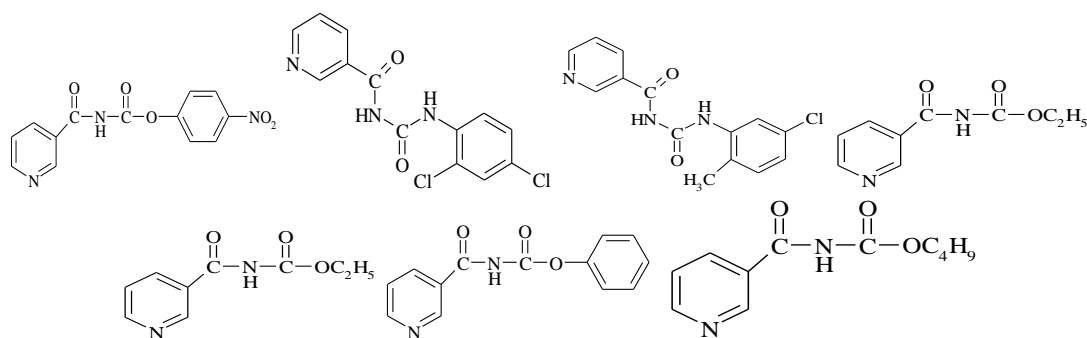
В.Д. Стрелков, О.Ю. Павленко

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия,
vladstrelkov@yandex.ru*

Производные никотиновой кислоты и никотиламида – ацилмочевины и уретаны – привлекают повышенное внимание исследователей доступностью и высокой биологической активностью. Ацилизоцианаты, являющиеся исходными продуктами для синтеза этих классов органических соединений, получают реакцией амида кислоты с оксалилхлоридом [1].

Повышенный интерес исследователей к ацилизоцианатам RCONCO обусловлен их доступностью и высокой реакционной способностью, что делает их удобными синтонами для синтеза веществ, используемых в лабораторной практике, и, в частности, для синтеза различных производных гетероциклических соединений, многие из которых являются биологически активными веществами.

Синтезированы производные никотиноил-изоцианата, которые могут использоваться в качестве лигандов:



Планируется продолжение работы в плане изучения комплексообразования синтезированных веществ с «металлами жизни».

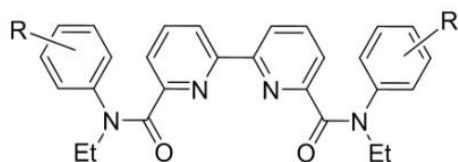
1. Нуридджанян К.А. Ацилизоцианаты // Успехи химии. 1970., Т. 35., № 2., С. 259–267.

ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ С БИПИРИДИЛ-ДИКАРБОКСАМИДАМИ ОТ СТРОЕНИЯ ЛИГАНДА И АТОМНОГО НОМЕРА МЕТАЛЛА

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

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

Целью нашей работы является определение влияния заместителей в амидных частях диамидов (**1-4**) на константу устойчивости их комплексов, а также изменения устойчивости комплексов в ряду лантаноидов.



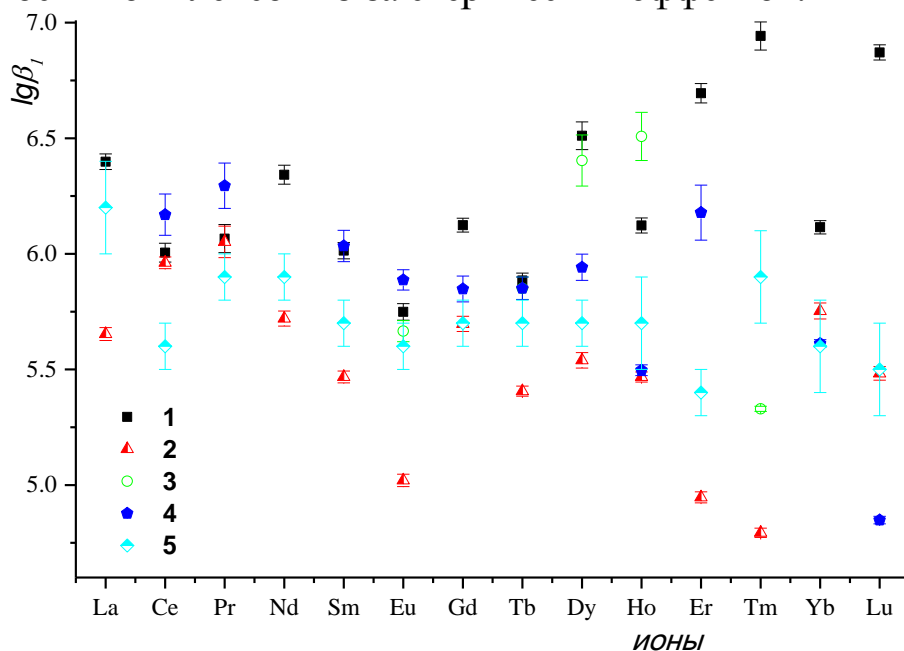
R = *o*-F (**1**); *m*-F (**2**);
o-,*n*-диметил (**3**); *o*-,*m*-диметил (**4**);
H (**5**)

Мы исследовали две группы лигандов: содержащие электроноакцепторные атомы фтора *o*- (**1**) и *m*-фтор-замещенные диамида (**2**) и электронодонорные метильные группы *o*-,*n*- (**3**) и *o*-,*m*-диметил-замещенные (**4**) анилиды. Для сравнения использован незамещенный диамид **5**. Для определения влияния заместителей в амидных частях лигандов на стабильность для серии комплексов ионов лантаноидов с лигандами **1-4** (см. рисунок) определены константы их устойчивости. Все диамида в реакции с гидратами нитратов лантаноидов в сухом ацетонитриле образуют один комплекс со стехиометрией металл-лиганд 1:1. $lg\beta_1$ комплексов исследуемых анилидов с ионами лантаноидов находится в диапазоне 5,5–6,2. В соответствии с электронными свойствами заместителей лиганды проявляют различное поведение. Электронодонорные диметил-замещенные лиганды незначительно повышают устойчивость комплексов за исключением комплекса диамида **3** с Tm, а также лиганда **4** с Ho и Lu. Тогда как электроноакцепторные группы действуют разнонаправлено в зависимости от позиции заместителя: *o*-фтор-замещенный лиганд **1** усиливает устойчивость комплексов, а *m*-фтор-замещенный лиганд **2** – снижает, но устойчивость комплексов Ce и Pr с лигандами **1** и **2** равны в пределах погрешности. Положение метильных заместителей имеет важное

значение: комплексы *o,m*-дизамещенных анилидов обладают меньшей устойчивостью относительно *o,n*-изомера.

Устойчивость комплексов лантаноидов слабо зависит от атомного номера. Как и для незамещенного анилида **5** для его замещенных аналогов наблюдается некоторое снижение устойчивости комплексов от начала ряда к Eu. В отличие от незамещенного анилида **5**, для фтор-замещенных диамидов устойчивость комплексов Gd и далее до Lu сильно зависит от позиции заместителя: для *o*-фтор-замещенного анилида устойчивость комплексов растет, а для *m*-фтор-замещенного – сначала растет для комплексов Gd и Tb, а затем падает. Устойчивость комплекса Gd с *o,m*-диметил-замещенным лигандом **4** ниже, чем Eu, а далее с увеличением атомного номера лантаноида устойчивость растет до Er.

Таким образом, галоген в *o*-положении анилида стабилизирует комплекс за счет сопряжения с ароматическим кольцом, чего не происходит в случае *m*-изомера, для которого характерны только электроноакцепторные свойства. Электронодонорные заместители оказывают существенно меньшее влияния на устойчивость комплексов, но возможно это связано с присутствием заместителя в *o*-положении амидной группы, что может приводить к уменьшению устойчивости комплексов из-за стерических эффектов.



Зависимость значения $lg\beta_1$ от ионов лантаноидов

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (№16-13-10451).

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ НА ОСНОВЕ ДАННЫХ РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

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

В докладе показаны возможности детального исследования соединений кремния с различными функциональными группами по рентгеновским эмиссионным Si $K\beta_1$ -спектрам совместно с квантово-химическими расчётами методом теории функционала плотности и фотоэлектронными спектрами лигандов.

Совокупность компонентов Si $K\beta_1$ -спектра отображает энергетическую структуру МО, содержащих вклады Si 3p-орбиталей, а интенсивности компонентов пропорциональны квадратам коэффициентов соответствующих АО в МО соединения. Для выполнения расчётов использована программа Gaussian-03, гибридный функционал B3LYP и расширенный валентно расщеплённый базис 6-311G**. На основе проведенных расчетов построены распределения плотности электронных Si 3p-состояний (теоретические Si $K\beta_1$ -спектры), которые хорошо согласуются с экспериментальными Si $K\beta_1$ -спектрами. А также построены РПЭС всех атомов функциональных групп взаимодействующих с атомом кремния.

Проанализированы 3D-визуализации МО соединений в целях установления основных типов химических связей атома кремния с окружением, виды ВЗМО циклических соединений. Рассчитаны эффективные заряды атома кремния и их изменения в рядах соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, в рамках базовой части государственного задания проект № 3. 6105.2017/БЧ (внутр. №БЧ 0110-11/2017-37).

ИЗУЧЕНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ 1,2,3-ТРИАЗОЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЦИМАНТРЕНИЛЬНУЮ ГРУППУ, СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

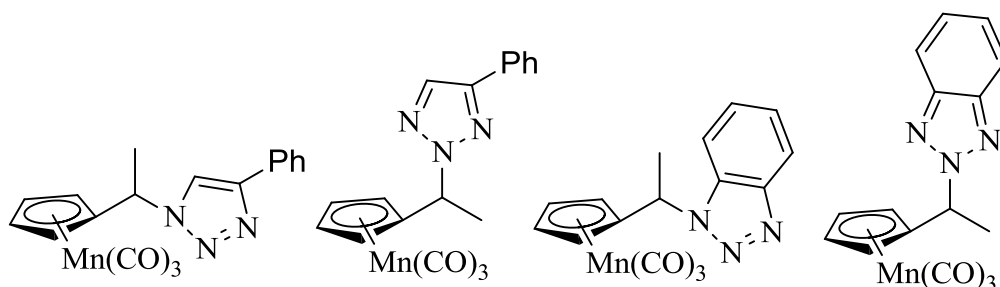
*Л.Н. Телегина, Ю.В. Волова, Е.С. Келбышева, М.Г. Езерницкая,
Т.В. Стрелкова, Н.М. Лойм*

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

Фотохромные соединения являются активно изучаемым классом веществ, которые потенциально могут быть использованы в качестве молекулярных переключателей, элементов памяти и химических сенсоров. В основном для этих целей используют органические и металлокомплексные соединения [1]. Однако на сегодняшний день описано мало примеров фотохромных соединений на основе металлоорганических соединений типа производных циклопентадиенилмарганецтрикарбонила с *n*- и *π*-донорными группами [2–4]. Ранее было показано, что производные цимантрена, содержащие триазольное кольцо в боковой цепи, образуют межмолекулярные фотохромные пары [4]. В настоящей работе впервые было изучено влияние положения цимантренильного кольца в триазольном гетероцикле на фотохимическое поведение и спектроскопические свойства дикарбонильных хелатов.

С целью изучения фотохимических свойств циматренитриазолов были получены 1,2,3-триазолы, содержащие цимантренильную группу в положении 1N и 2N (см. рисунок). С помощью ИК-, ЯМР- и УФ-спектроскопии установлено, что в результате фотолиза трикарбонильных комплексов марганца, содержащих триазольную группу, образуются стабильные дикарбонильные хелатные соединения за счет координации атома азота триазольного кольца на атоме марганца. При этом стоит отметить, что дикарбонильные хелаты, содержащие цимантренильную группу в 1N положении гетероцикла, оказываются более стабильными в растворах, чем

их 2N-изомеры. При этом в ИК спектрах наблюдается смещение полосы $\nu(\text{CO})$, связанной с валентным колебанием CO в металлодикарбонильном фрагменте в области $1860 - 1880 \text{ см}^{-1}$, $\sim 10 \text{ см}^{-1}$, а в УФ-спектрах наблюдается батохромный сдвиг длинноволнового максимума поглощения на 10 нм при переходе от 1N-изомеров к 2N.



1,2,3-Триазолы, содержащие цимантренильную группу в положении 1N и 2N.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-33-00384.

1. Akita M.. Photochromic Organometallics, A Stimuli-Responsive System: An Approach to Smart Chemical Systems // Organometallics. 2011., V. 30., P. 43.

2. Келбышева Е.С., Телегина Л.Н., Годовиков И.А., Стрелкова Т.В., Езерницкая М.Г., Локшин Б.В., Лойм Л.Н. Фотохромные превращения в ряду цимантрениламинов // Изв. Акад. Наук. Сер. хим. 2013., № 9., С. 2083–2085.

3. Kelbysheva E.S., Telegina L.N., Rodionov A.N., Strelkova T.V., Ezernitskaya M.G., Lokshin B.V., Loim N.M. Synthesis and Spectroscopic Studies of Photochromism of Bifunctional Derivatives of Cymantrene in Solution and Solvent-free // Eur. J. Inorg. Chem. 2016., V. 2016., № 35., P. 3767–3773.

4. Телегина Л.Н., Волова Ю.В., Келбышева Е.С., Серегина И.С., Езерницкая М.Г., Стрелкова Т.В., Лойм Н.М. Синтез и фотохимические свойства 123-триазолов, содержащих циклопентадиенилтрикарбонилмарганец // Журнал неорг. Химия. 2015., Т. 60., № 11., С. 1554–1559.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ОСМИЯ(IV) С ДМСО МЕТОДОМ ЯМР

*Т.А. Терёшина, О.В. Рудницкая, Е.К. Култышкина,
Е.В. Доброхотова, В.А. Ивлёв*

*Российский университет дружбы народов, г. Москва, Россия
dobrokhotova_ev@rudn.university*

Диметилсульфоксид – амбидентный лиганд, способный координироваться через атомы кислорода (dms -O) и серы (dms -S). Надежным методом определения координации ДМСО в растворах диамагнитных комплексов является ЯМР. В спектрах ПМР сигналы метильных протонов смещаются в слабое поле на ~0,5 м.д. (dms -O) или ~1 м.д. (dms -S) относительно сигнала свободного ДМСО. ЯМР на ядрах ^{13}C дает однозначный ответ на вопрос о способе координации ДМСО: сигналы координированных молекул смещаются в противоположные стороны относительно сигнала свободного ДМСО (40,32 м.д.) в случае dms -S (47,7–44,4 м.д.) и dms -O (38,9–36,2 м.д.) [1,2].

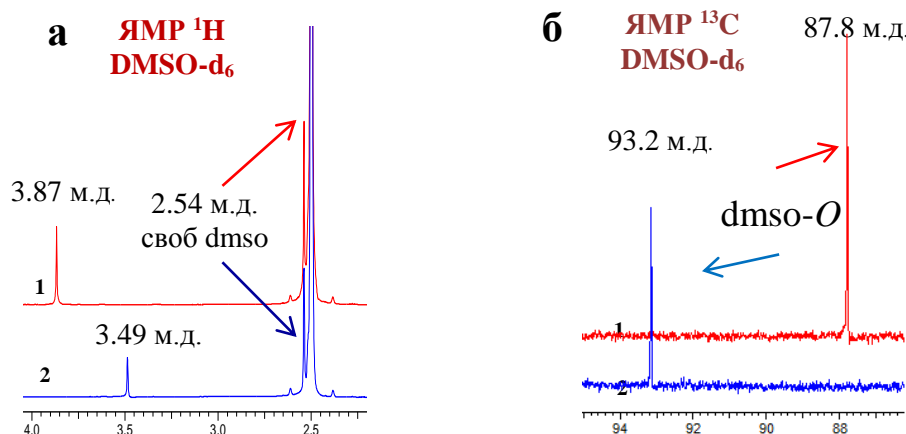
Для парамагнитных диметилсульфоксидных комплексов Ru(III), Os(III), Os(IV) спектроскопия ЯМР не так просто применима, поскольку сигналы координированного ДМСО уширяются и их смещение трудно предсказать. Анализ спектров ПМР комплексов Ru(III) позволил установить, что dms -S дает широкий сигнал в области около -14 м.д., а dms -O – более острый сигнал в области 10 м.д. [2]. В комплексах Os(III) наблюдали сигнал dms -S в области -20 м.д. и -14,7 м.д. [3,4]. Данные по ЯМР на ядрах ^{13}C этих соединений отсутствуют.

В данной работе представлены результаты исследования методом ЯМР комплексов $[\text{H}(\text{dms}\text{o})_2][\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5(\text{dms}\text{o}-\text{O})]$ (1), $[\text{H}(\text{dms}\text{o})_2][\text{Os}^{\text{IV}}\text{Br}_5(\text{dms}\text{o}-\text{O})]$ (2), строение установлено РСА.

Спектры ЯМР регистрировали на приборе Jeol «JNM-ECA 600», частота резонанса на протонах 600 МГц, напряженность магнитного поля – 14,01 Тесла (ЦКП НОЦ РУДН). Растворы готовили в $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, сигналы идентифицировали относительно остаточных сигналов растворителя (^1H) 2,50 м.д., (^{13}C) 40,45 м.д.

В спектрах растворов обоих соединений помимо сигналов $\delta = 2,54$ м.д. (^1H) и $\delta = 40,43$ м.д. (^{13}C) свободного ДМСО,

образующегося при диссоциации катионов $[\text{H}(\text{dmsO})_2]^+$ [5], присутствуют сигналы при 3,87 (**1**) и 3,49 (**2**) м.д. (^1H) и 87,8 м.д. (**1**) и 93,2 (**2**) м.д. (^{13}C), отнесенные к $\text{dmsO}-\text{O}$ (см. рисунок). Парамагнитные сдвиги в спектрах соединений $\text{Os}^{\text{IV}} (t_{2g}^4)$ меньше, чем $\text{Os}^{\text{III}} (t_{2g}^5)$ за счет меньших магнитных моментов Os^{IV} .



Спектры ЯМР ^1H (а) и ^{13}C (б) свежеприготовленных растворов соединений **1** и **2** в ДМСО- d_6 .

1. Fotheringham J.D., Heath G.A., Lindsay A.J. Unequivocal characterization of the binding mode for dialkyl sulfoxide ligands by ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ nuclear magnetic resonance spectroscopy // *J. Chem. Res. (S)*. 1986., P. 82–83.

2. Alessio E. Synthesis and reactivity of Ru-, Os-, Rh-, and Ir-halide-sulfoxide complexes // *Chem. Rev.* 2004., V. 104., № 9., P. 4203–4242.

3. Рудницкая О.В., Култышкина Е.К., Доброхотова Е.В., Ефимов Н.Н., Уголкова Е.А., Овчаров М.В., Минин В.В. Диметилсульфоксидные комплексы осмия. Синтез и свойства $[\text{H}(\text{DMSO})_2][\text{Os}^{\text{III}}(\text{DMSO})_2\text{Br}_4]$ // *Журн. неорг. хим.* 2014., Т. 59., № 7., С. 887.

4. Cebrin-Losantos B., Krokhin A.A., Stepanenko I.N. et al. Osmium NAMI-A analogues: synthesis, structural and spectroscopic characterization, and antiproliferative properties // *Inorg. Chem.* 2007., V. 46., № 12., P. 5023–5033.

5. Рудницкая О.В., Култышкина Е.К., Доброхотова Е.В., Ананьев И.В. Синтез и строение $[\text{H}(\text{DMSO})_2]_2[\text{OsX}_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) // *Коорд. химия.* 2014., Т. 40., № 12., С. 741–747.

ПРИМЕНЕНИЕ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ В ИССЛЕДОВАНИИ ПРИРОДЫ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КОМПЛЕКСОВ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

Ю.Ю. Тутова, Ф.К. Шмидт

*Иркутский государственный университет, г. Иркутск, Россия
ytitova60@gmail.com*

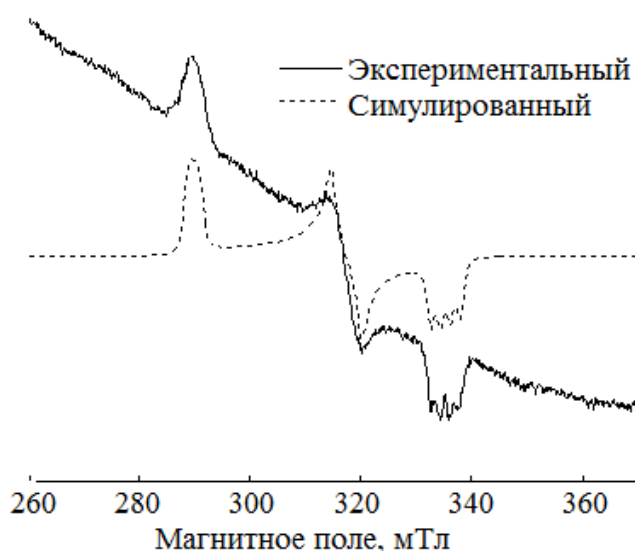
Олигомеризация этилена – это основной метод промышленного получения α -олефинов, активно исследуемый с середины прошлого века. В настоящее время можно считать, что наиболее изученными в олигомеризации этилена являются индивидуальные комплексы никеля и циглеровские никелевые системы [1,2]. Установлено, что каталитическая активность таких систем определяется целым рядом параметров, например, природой, отношением и чистотой исходных реагентов, природой растворителя и/или температурой. Но до сих пор в литературе неоднозначно интерпретируется роль комплексов Ni(I) в катализе олигомеризации этилена.

В докладе представлены результаты исследований, проведённых методом ЭПР-спектроскопии, параллельно кинетическим исследованиям олигомеризации этилена. В качестве модельных были выбраны системы на основе Ni(acac)₂ и хлорсодержащих алюминийорганических соединений (AlEt₂Cl (DEAC), Et₂AlCl·Cl₂AlEt (EASC)).

После смешения Ni(acac)₂ и DEAC или EASC (Al/Ni = 50) в растворе толуола при T = 285 К, насыщенного аргоном или этиленом, в спектре ЭПР был зарегистрирован трёхосноанизотропный сигнал комплекса одновалентного никеля (см. рисунок, основная линия), описываемый следующими параметрами g-фактора $g_1 = 2,003$, $g_2 = 2,116$, $g_3 = 2,318$, которые, обусловлены наличием атома ⁵⁸Ni и ³⁵Cl в молекуле парамагнитного комплекса (см. рисунок, пунктирная линия). Поскольку $g_{\perp} < g_{\parallel}$ можно сделать вывод о том, что описываемый комплекс Ni(I) обладает тетрагональной структурой.

Поскольку форма сигнала и его интенсивность для обоих каталитических систем не зависят от атмосферы формирования

(аргон или этилен), можно сделать вывод, что молекула(ы) этилена в координационную сферу комплекса Ni(I) не входят. Для обеих систем описываемый сигнал Ni(I) наблюдается в спектре только первые 1–2 мин после смешения исходных компонентов, а его концентрация не превышает 30% от общего количества никеля, загруженного в реактор, тогда как олигомеризация этилена продолжается ещё не менее часа. То есть, комплексы Ni(I), наблюдаемые в ЭПР-спектре, участвуют в стадии формирования каталитически активных центров, но непосредственного участия в катализе олигомеризации этилена не принимают.



ЭПР-спектр толуольного раствора катализата Ni(acac)₂ – 50DEAC в ходе превращения этилена: $C_{Ni} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $T = 285$ К, $T_{съемки} = 77$ К.

Исследование выполнено в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности Минобрнауки России (проект №4.9489.2017/БЧ).

1. Keim W. Oligomerization of Ethylene to α -Olefins: Discovery and Development of the Shell Higher Olefin Process (SHOP) // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2013., Т. 52., № 48., Р. 12492–12496.

2. Shmidt F.K., Titova Y.Y., Belykh L.B. The role of phosphine and 1,2-diimine complexes of nickel in the oxidation states 0, +1, and +2 in the catalyzed di-, oligo-, and polymerization of ethylene // *Kinet. Catal.* 2016., V. 57., Р. 61–71.

ПРИМЕНЕНИЕ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ В ИССЛЕДОВАНИИ ПРИРОДЫ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КОМПЛЕКСОВ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА, СОДЕРЖАЩИХ ТРИФЕНИЛФОСФИН

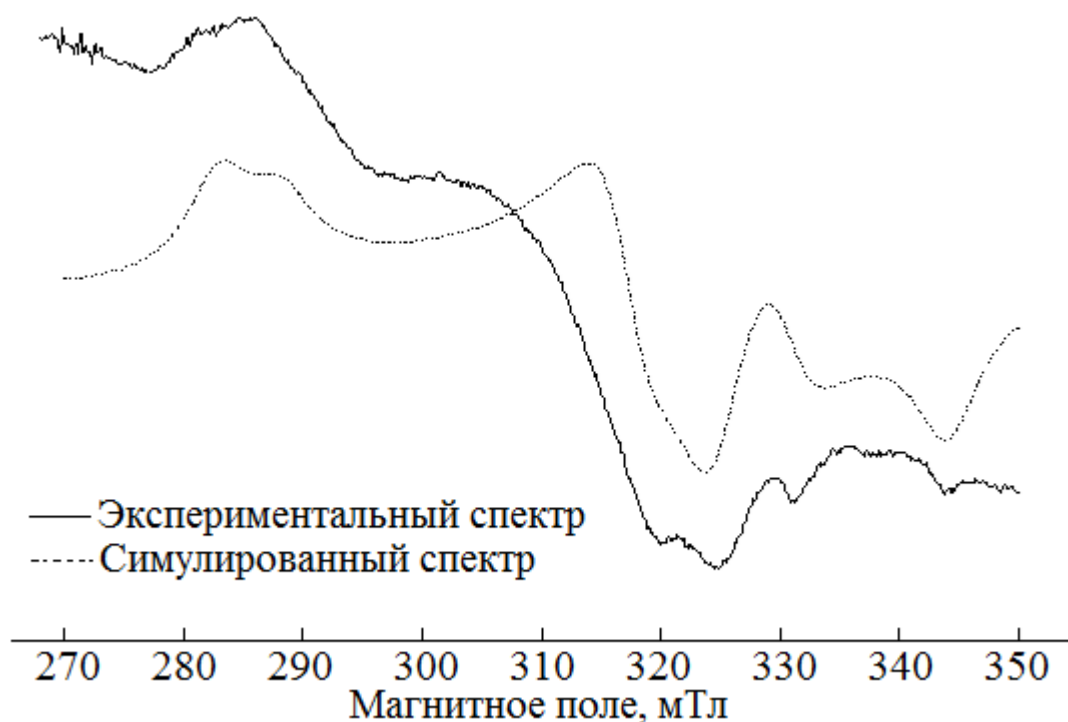
Ю.Ю. Титова, Ф.К. Шмидт

*Иркутский государственный университет, г. Иркутск, Россия
ytitova60@gmail.com*

Известно, что каталитическая активность циглеровских никелевых систем практически не зависит от степени окисления никеля в исходном никелевом прекурсор с одинаковыми лигандами [1], а определяются прежде всего природой и концентрацией сокатализатора – кислоты Льюиса. Кроме того, было установлено, что между концентрацией комплексов Ni(I), образующихся в качестве промежуточных интермедиатов в ходе каталитической олигомеризации этилена, и каталитической активностью никелевых циглеровских систем нет синбатной зависимости [2]. Но в процессе функционирования каталитически активной системы возможно образование димерных соединений Ni(I)–Ni(I), которые также могут выступать в качестве каталитически активных центров и при этом быть невидимыми для ЭПР-спектроскопии. Представляемый доклад посвящён проверке данной гипотезы.

ЭПР-спектр систем на основе Ni(acac)₂–2PPh₃–50AlEt₂Cl, снятый в ходе олигомеризации этилена, представлен на рисунке и описывается следующими параметрами g-факторов: g₁ = 2,009, g₂ = 2,072, g₃ = 2,350, которые, вероятно, обусловлены наличием одного атома ⁵⁸Ni и одного атома ³¹P в молекуле.

Анализ связи между интенсивностями ЭПР-сигнала от фосфиновых комплексов Ni(I) и результатами кинетических экспериментов позволяет подтвердить сделанный ранее вывод, что комплексы Ni(I) играют важную роль в ходе формирования каталитически активных комплексов, но не принимают непосредственного участия в процессах олигомеризации этилена.



ЭПР-спектр толуольного раствора катализатора $\text{Ni}(\text{acac})_2\text{-}2\text{PPh}_3\text{-}50\text{DEAC}$ в ходе превращения этилена: $C_{\text{Ni}} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л,
 $T = 285$ К, $T_{\text{съёмки}} = 77$ К.

Исследование выполнено в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности Минобрнауки России (проект №4.9489.2017/БЧ).

1. Shmidt F.K., Titova Y.Y., Belykh L.B. The role of phosphine and 1,2-diimine complexes of nickel in the oxidation states 0, +1, and +2 in the catalyzed di-, oligo-, and polymerization of ethylene // Kinet. Catal. 2016., V. 57., P. 61–71.

2. Titova Y.Y., Belykh L.B., Rokhin A.V., Soroka O.G., Shmidt F.K. Catalysis of dimerization and oligomerization reactions of lower alkenes by systems based on $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ and $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_n\text{Cl}$ ($n = 2$ or 3) // Kinet. Catal. 2014., T. 55., № 1., С. 35–46.

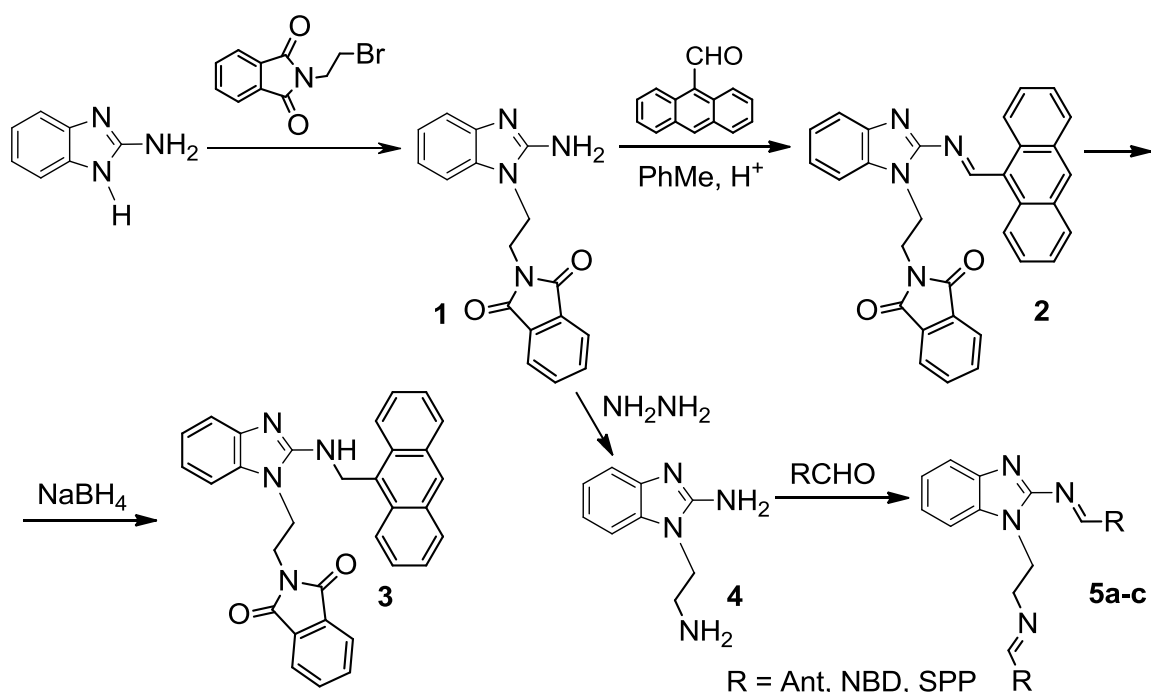
ПРОИЗВОДНЫЕ БЕНЗИМИДАЗОЛ-2-АМИНА – ХЕМОСЕНСОРНЫЕ ЛИГАНДЫ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ИОНОВ

К.С. Тихомирова, И.Е. Толпыгин, М.А. Казьмина

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

tikhomirova_ks@mail.ru

Осуществлен синтез новых 1-*R*-бензимидазол-2-аминов и их производных. Строение полученных соединений установлено методами ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии, масс-спектрометрии и электронной спектроскопии поглощения и испускания.



Лиганды **3**, **5a-c** способны к образованию комплексов с катионами *d*-металлов и анионами F⁻, CN⁻ и представляют собой молекулярные переключатели флуоресцентных свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-33-00439 мол).

1. Tikhomirova K.S., Tolpygin I.E., Starikov A.G., Kazmina M.A. New fluorogenic chemosensors derived from benzimidazole // Chem. Heterocycl. Compd. 2017., V. 53., № 2., P. 98–104.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ ДИБЕНЗОИЛМЕТАНАТА ДИФТОРИДА БОРА

*С.А. Тихонов¹, В.И. Вовна¹, Н.А. Гельфанд¹, И.С. Осьмушко¹,
Е.В. Федоренко², А.Г. Мирочник²*

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

*²Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия
allser@bk.ru*

Среди β -дикетонатов дифторида бора особое место занимает дибензоилметанат дифторида бора (BF_2Dbm), который обладает высокой фотостабильностью, яркой люминесценцией в растворе, кристаллическом состоянии и в полимерной матрице. Введение заместителей в *o*-, *m*- или *p*-положениях бензольных циклов позволяет целенаправленно управлять оптическими свойствами комплексов, что определяет актуальность исследований взаимосвязи электронного строения и спектральных характеристик BF_2Dbm и его производных.

Наиболее достоверную информацию об электронном строении β -дикетонатов бора можно получить при совместном применении методов фотоэлектронной спектроскопии и квантовой химии. Использование методов абсорбционной и люминесцентной спектроскопии совместно с результатами расчетов в приближении TDDFT дает возможность определить влияние заместителей на оптические свойства комплексов. Хорошая корреляция экспериментальных и теоретических энергий свидетельствует о достоверности результатов моделирования.

В лаборатории электронного строения и квантовохимического моделирования ДВФУ сняты рентгеновские фотоэлектронные (РФЭ) спектры молекулярных кристаллов BF_2Dbm и восьми его производных. Оптические спектры комплексов в растворе этанола сняты в ИХ ДВО РАН. Выбор расчетного метода основан на успешном применении приближений DFT и TDDFT для интерпретации фотоэлектронных и оптических спектров β -дикетонатов бора [1,2].

Расчеты велись с помощью пакета квантовохимических программ Firefly 8.1.G с использованием трехпараметрического обменно-корреляционного функционала B3LYP [3] и базисного набора TZVPP [4].

В ряду исследованных комплексов определены взаимосвязи «строение-свойство». Выявлены электронные эффекты замещения в *p*- и *m*-положениях бензольных циклов. Обнаружена корреляция расчетных значений переноса заряда и барьеров вращения циклов заместителей с величиной относительного квантового выхода. Анализ экспериментальных и теоретических результатов показал, что увеличение размеров π -систем в ряду производных BF₂Dbm вызывает заметное увеличение Стоксова сдвига и батохромного смещения максимумов спектров люминесценции. На основе расчетных результатов интерпретированы полосы РФЭ, абсорбционных и люминесцентных спектров. Полученные данные могут быть использованы при разработке новых функциональных оптических материалов на основе соединений бора, перспективных для устройств преобразования и обработки оптических сигналов, оптической сенсорики и оптоэлектроники.

1. Osmushko I.S., Vovna V.I., Tikhonov S.A., Chizhov Y.V., Krauklis I.V. Application of DFT for the modeling of the valence region photoelectron spectra of boron and d-element complexes and macromolecules // Int. J. Quantum Chem. 2016., V. 116., P. 325–332.

2. Tikhonov S.A., Vovna V.I., Gelfand N.A., Osmushko I.S., Fedorenko E.V., Mirochnik A.G. Electronic structure and optical properties of boron difluoride dibenzoylmethane derivatives // J. Phys. Chem. A. 2016., V. 120., P. 7361–7369.

3. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 1988., V. 37., P. 785–789.

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

^1H И ^{13}C ЯМР-СПЕКТРАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСА ЦИНКА(II) С ФЕРРОЦЕНОИЛГИДРАЗОНОМ 1-ФЕНИЛ-3-МЕТИЛ-4-ФОРМИЛ-5-ГИДРОКСИПИРАЗОЛА

**Ю.О. Ткачева¹, Е.А. Распопова¹, С.И. Левченко^{1,2}, Л.Д. Попов¹,
J.C. Poler³, И.Н. Щербаков¹, А.Н. Морозов¹**

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

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

³UNC Charlotte, Charlotte, USA

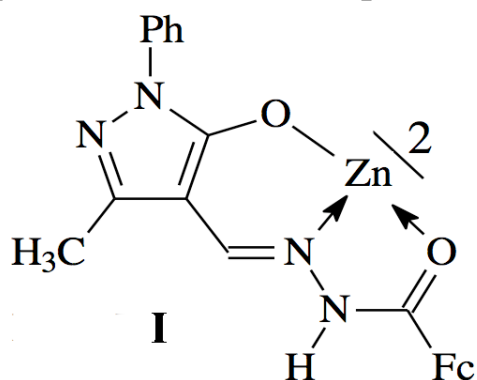
el_ras@mail.ru

С целью установления структуры комплекса цинка(II) с ферроценоилгидразоном 1-фенил-3-метил-4-формил-5-гидрокси-пиразола проведено его подробное спектральное изучение.

В ^1H ЯМР-спектре комплекса зарегистрированы сильнополюсный шестипротонный синглет метильной группы пиразольного фрагмента со значением химического сдвига 2,24 м.д., слабополюсный синглет (2H) аминогруппы при 11,98 м.д. Метиновый протон зарегистрирован в виде синглета (2H) при 8,43 м.д. Спектр ароматического кольца хорошо расщеплен и представляет собой дублет (4H) при 7,90 м.д. ($J^3=8,0$ Гц), триплет (4H, $J^3=7,8$ Гц) и триплет (2H, $J^3=7,3$ Гц). Протоны незамещенного циклопентадиенового кольца регистрируются в виде синглета с химическим сдвигом 4,12 м.д. (10H). Протоны замещенного кольца регистрируются в виде трех сигналов. Протоны третьего положения расщеплены в дублет с вицинальной константой 5,8 Гц. Разность химических сдвигов сигналов протонов второго положения Ср-лиганда составляет 32 Гц, что не позволяет отнести их к компонентам дублета. Такое положение вещей трактуется как снятие магнитной эквивалентности с данных протонов за счет ближнего положения карбонильной группы к одному из них, что, по-видимому, может косвенно свидетельствовать о наличии сопряжения π -систем карбонила и циклопентадиенильного кольца.

В спектре ^{13}C ЯМР зарегистрированы 16 сигналов в виде синглетов от 22 углеродных атомов лиганда. В области сигналов атомов углерода ферроценильного фрагмента зарегистрирован

высокоинтенсивный синглет со значением химического сдвига 71,14 м.д., отнесенный к атомам углерода незамещенного циклопентадиенильного кольца ферроцена. Характер спектра в данной области (ферроцен) подтверждает вывод о снятии магнитной эквивалентности со всех углеродных атомов замещенного циклопентадиенильного лиганда. Сигналы ароматической группы зарегистрированы в виде четырех синглетов области 118,26 – 139,77 м.д. Слабопольные сигналы с хим. сдвигами 166,93 и 162,73 м.д. отнесены к атомам углерода карбонила и 4 положения пиразольной части молекулы. Атомы углерода положений 3 и 2 зарегистрированы со значениями химических сдвигов 147,36 и 145,10 м.д. Метиновый протон проявляется в спектре в виде синглета при 95,14 м.д.



В сочетании с данными элементного анализа и ИК-спектроскопии комплексу приписано хелатное строение **I** с координацией лиганда в монодепротонированной гидроксипиразольно-гидразонной таутомерной форме.

Работа выполнена при поддержке фонда Евразия (в рамках реализации проекта «Командный подход к устойчивому развитию через образование и науку»).

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ПЕНТА-ЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА Cu(II) ПО ДАННЫМ ЭПР И МАГНЕТОХИМИИ

Е.А. Уголкина¹, А.В. Павлищук², В.В. Минин¹

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

*²Химический факультет Киевского национального университета
им. Тараса Шевченка, г. Киев, Украина
tipperiri@yandex.ru*

В пентаядерном комплексе $[\text{Cu}_5(\text{alpha})_4](\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2$ (alpha = дианион 3-амино-3-гидроксииминопропангидроксамовой кислоты) комплексный блок $[\text{Cu}_5(\text{alpha})_4]^{2+}$ содержит пять ионов меди – четыре периферийных и один центральный.

При интерпретации магнитной восприимчивости пентамера использовали спиновой гамильтониан (СГ)

$$\hat{H}(\text{Cu}_5^{II}) = -2J_1(S_3 \cdot S_1 + S_3 \cdot S_{1'} + S_3 \cdot S_2 + S_3 \cdot S_{2'}) - 2J_2(S_1 \cdot S_2 + S_2 \cdot S_{1'} + S_{1'} \cdot S_{2'} + S_{2'} \cdot S_1)$$

где J_1 – параметр изотропного обмена между периферийными и центральным ионами меди, J_2 – между периферийными.

Пять взаимодействующих спинов $1/2$ могут образовать одно состояние с полным спином $5/2$, четыре состояния с полным спином $3/2$ и пять состояний с полным спином $1/2$. Собственные энергии спиновых состояний: $E(5/2) = -2J_1 - 2J_2$; $E_{1,2}(3/2) = -J_1$; $E_3(3/2) = 3J_1 - 2J_2$; $E_4(3/2) = -J_1 + 2J_2$; $E_{1,2}(1/2) = 2J_1$; $E_3(1/2) = 2J_1 + 2J_2$; $E_4(1/2) = 4J_2$; $E_5(1/2) = 0$.

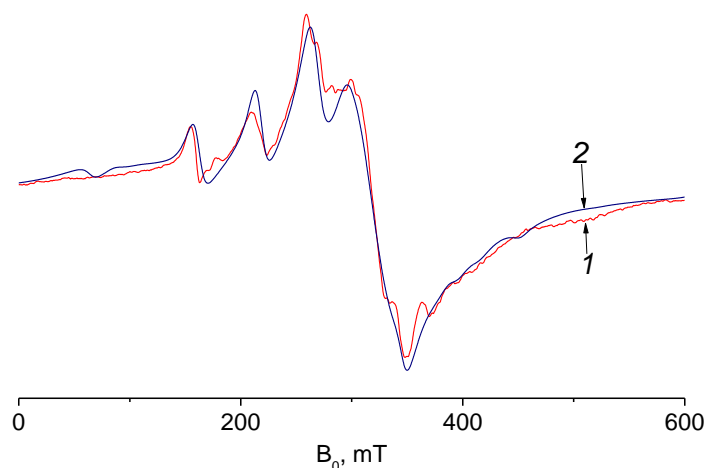
Наилучшее согласие с экспериментом достигается при $J_1 = -156 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -63 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,23$.

Спектр ЭПР (см. рисунок) комплекса моделировали как сумму спектров всех возможных спиновых состояний пентамера меди. Спектры спиновых состояний описываются СГ с тонкой структурой (для комплексов со спинами $3/2$ и $5/2$) и СГ не имеющего тонкой структуры для комплексов со спином $1/2$:

$$\hat{H}_i = \beta(g_{ix}S_{ix}H_x + g_{iy}S_{iy}H_y + g_{iz}S_{iz}H_z) + D_i(S_{iz}^2 - S_i(S_i + 1)/3) + E_i(S_{ix}^2 - S_{iy}^2)$$

где S_i полный спин i -го комплекса, S_{ix} , S_{iy} , S_{iz} – проекции полного спина на оси x , y , z соответственно; D_i , E_i – компоненты тензора

тонкого взаимодействия, g_{ix} , g_{iy} , g_{iz} – компоненты g -тензора. Для всех спиновых состояний с полным спином $1/2$ параметры СГ были приняты одинаковыми. Компьютерную симуляцию спектра ЭПР пентамера проводили с использованием метода Белфорда (eigenfield method) [1]. Список параметров СГ приводится в таблице.



Спектр ЭПР порошка $[\text{Cu}_5(\alpha\text{hpa})_4](\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2$ при комнатной температуре: 1 – эксперимент, 2 – теория.

Таблица 1

Значения параметров СГ для различных спиновых состояний в соединении $\text{Cu}_5(\alpha\text{hpa})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2$.

Состояния	Спин	C, %	D, cm^{-1}	E, cm^{-1}	g_x	g_y	g_z
3	3/2	29	0.1048	0.0196	2.15	2.20	2.26
4	3/2	4.72	0.1122	0.0043	2.33	2.14	2.10
1,2	3/2	5.11	0.3749	0	2.26	2.26	2.104
1	5/2	1	0.0589	0.0017	2.14	2.13	2.32
1,2,3,4,5	1/2	60			2.21	2.09	2.33

1. Belford G.G., Belford R.L., Burkhalter J.F. Eigenfields: A practical direct calculation of resonance fields and intensities for field-swept fixed-frequency spectrometers // J. Magn. Reson. 1973., V. 11., № 2., P. 251–265.

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ДИКАРБОКСИЛАТОВ МЕТАЛЛОВ

*И.Е. Уфлянд¹, Н.Д. Голубева², В.А. Шершнев²,
Г.И. Джардималиева²*

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

²*Институт проблем химической физики РАН,*

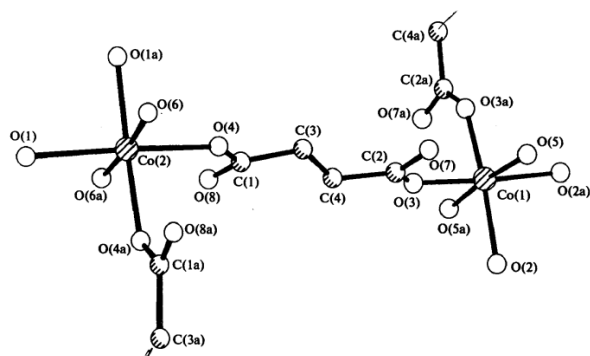
г. Черноголовка, Россия

ieuflyand@sfnu.ru

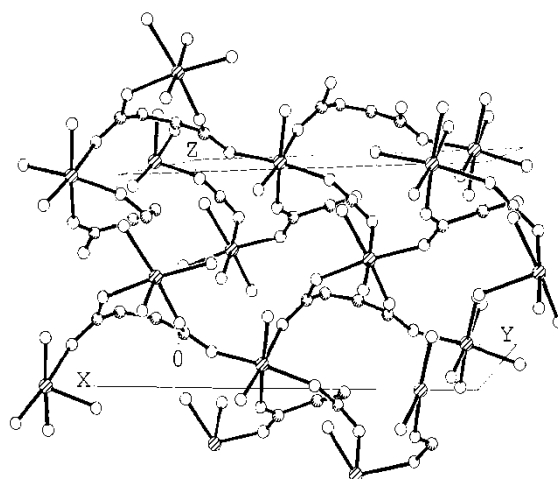
Макромолекулярные комплексы являются объектом интенсивных исследований в последние годы, благодаря уникальным каталитическим, оптическим, магнитным и другим свойствам, а также в качестве новейших функциональных материалов [1]. В зависимости от координационной геометрии металла и направленности связи донорных атомов, а также от геометрии мостикового лиганда, формируются 1D-, 2D- или 3D-полимерные структуры. Нами получены и охарактеризованы металлокомплексы на основе фумаровой, малеиновой, муконовой, ацетилендикарбоновой кислот. Детальное внимание уделено характеристике карбоксилатной функции металлосодержащих мономеров. Выявлены различные типы координации карбоксильной группы COO^- с ионом металла – монодентатный, бидентатно-циклический и мостиковый. В случае структурно-исследованных карбоксилатов спектральные данные по типу координации находятся в согласии с результатами РСА (например, монодентатные типы координации для гидромалеинатов Co(II) ($\Delta\nu = 223 \text{ см}^{-1}$) и Fe(II) ($\Delta\nu = 244 \text{ см}^{-1}$) или бидентатно-циклическая – для малеината Co(II) ($\Delta\nu = 109 \text{ см}^{-1}$). Наличие широкой сети внутримолекулярных водородных связей приводит к тому, что связи C-O в некоординированной карбоксильной группе выравниваются из-за делокализации электронов. Однако такая же тенденция наблюдается и для координированной (1,253(5) Å (Fe(II) -гидромалеинат); 1,239(5) Å (Co(II) гидромалеинат) и некоординированной C-O (1,2260(3) Å (Fe(II) -гидромалеинат; 1,259(6) Å (Co(II) -гидромалеинат) связей из-за участия некоординированного O в формировании водородных связей.

Полученные би- и полиядерные структуры непердельных карбоксилатов металлов с прочными пространственными фрагментами в виде фонариков или трехъядерногооксоцентрированногометаллокластера могут служить в качестве вторичных строительных блоков при формировании трехмерной структуры металлоорганического каркаса (см. рисунок).

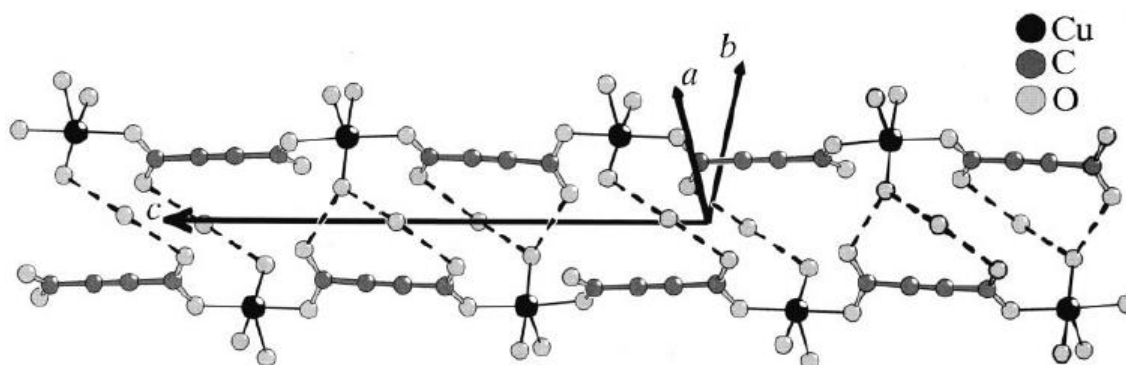
а)



б)



в)



Кристаллическая структура координационных полимеров: фумарата (а), малеината (б) Со(II) и ацетилендикарбоксилата Cu(II) (в).

Работа выполнена в рамках госзадания(№ ФАНО 0089-2014-0013)

1. Dzhardimalieva G.I., Uflyand I.E. Metal Chelate Monomers as Precursors of Polymeric Materials // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 2016., V. 26., № 6., P. 1112–1173.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(II), ОБЛАДАЮЩИХ СПИНОВЫМ ПЕРЕХОДОМ, МЕТОДАМИ РФЭС И РЭС

А.Д. Федоренко¹, Л.Н. Мазалов¹, М.Б. Бушуев¹, А.В. Калинин²

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

*²Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН,
г. Новосибирск, Россия
fedorenko@niic.nsc.ru*

Соединения со спиновыми переходами могут быть использованы для создания наноразмерных активных элементов, высокоэффективных носителей информации и дисплеев, при этом переключение между двумя электронными состояниями (низкоспиновое-высокоспиновое) осуществляется под действием внешних возмущений (оптическое излучение, магнитное поле, температура).

Характер спинового перехода зависит от пространственной и электронной структуры соединения, на которые значительное влияние оказывает взаимодействие иона металла с лигандами. В этой связи актуальным является изучение характера распределения электронной плотности, а также перераспределения электронной и спиновой плотности в соответствующих комплексах при переходе системы из низкоспинового состояния в высокоспиновое. Энергии связи внутренних уровней атомов (полученные из РФЭС $1s$ -, $2p$ -спектров) зависят от зарядового состояния соответствующих атомов. Сателлитные линии в РФЭС-спектрах переходных металлов могут быть эффективно использованы для определения спинового состояния атома металла в изучаемых соединениях [1]. Спектральные особенности, наблюдаемые в РЭС $FeK\alpha$ - и $FeK\beta$ -спектрах, зависят от степени окисления и спинового состояния иона железа, а также от его химического окружения. РЭС $L\alpha, \beta$ -спектры являются наиболее чувствительными к химическому окружению и спиновому состоянию ионов железа [2].

С этой целью были получены РФЭС $Fe2p$ -, $Fe3s$ -, $N1s$ -, $C1s$ -, $Cl2p$ -, $S2p$ -спектры при комнатной температуре, а также РЭС

FeK α -, FeK β -, FeL α , β -спектры при температуре жидкого азота и комнатной температуре (см. рисунок 1). Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показали, что спиновое состояние иона железа(II) комплекса с 1,2,4-триазолом (Htrz) значительно отличается от комплексов железа(II) с пиразолилпиримидинами, при этом энергии связи N1s-уровней атомов азота, координирующихся к иону железа(II), практически не изменяются.

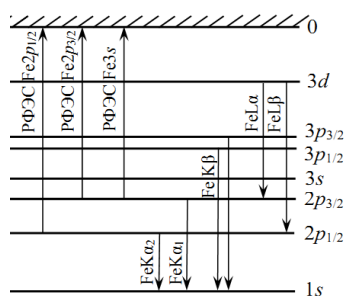


Рис. 1. Схема РФЭС и РЭС переходов.

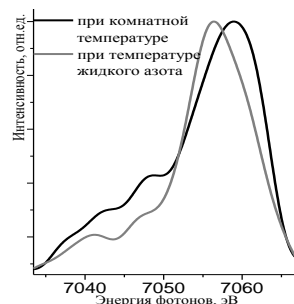


Рис. 2. FeK β -спектры Fe(Htrz)₃(B₁₀H₁₀).

При рассмотрении рентгеновских эмиссионных спектров соединения Fe(Htrz)₃(B₁₀H₁₀), обладающего спиновым переходом при температуре 234,5 К [3], наблюдаются сдвиги главных линий FeK α - и FeK β -спектров (см. рисунок 2) в сторону больших энергий при переходе от температуры жидкого азота к комнатной, что может быть связано с уменьшением электронной плотности на атоме железа и переходом иона железа в высокоспиновое состояние.

1. Ivanova T.M., Kochur A.G., Shchukarev A.V., Sidorov A.A., Kiskin M.A., Novotortsev V.M., Eremenko I.L. Fe3s X-Ray Photoelectron Spectra of Polynuclear Iron Complexes // Russ. J. Inorg. Chem. 2009., V. 54., № 10., P. 1637–1641.

2. De Groot F., Kotani A. Core Level Spectroscopy of Solids. CRC Press. 2008.

3. Bushuev M.B., Lavrenova L.G., Shvedenkov Yu.G., Varnek V.A., Sheludyakova L.A., Volkov V.V., Larionov S.V. Complexes Fe(HTrz)₃B₁₀H₁₀·H₂O and Fe(NH₂Trz)₃B₁₀H₁₀·H₂O (HTrz = 1,2,4-triazole and NH₂Trz = 4-amino-1,2,4-triazole). The spin transition ¹A₁ ⇌ ⁵T₂ in Fe(HTrz)₃B₁₀H₁₀·H₂O // Russ. J. Coord. Chem. 2008., V. 34., P. 190–194.

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОНОМЕРНЫХ И ПОЛИМЕРНЫХ БЕТА-ДИКЕТОНАТОВ ДИФТОРИДА БОРА

*Е.В. Федоренко¹, А.А. Хребтов², А.В. Трифонов²,
Г.О. Третьякова^{1,2}, А.Г. Мирочник¹*

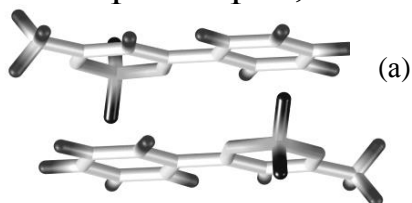
¹*Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия*

²*Дальневосточный федеральный университет,*

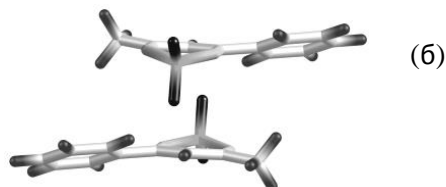
г. Владивосток, Россия

gev@ich.dvo.ru

В ряду бензоилацетонатов дифторида бора выявлены две группы соединений, отличающиеся супрамолекулярной архитектурой кристалла и люминесцентными свойствами. Для соединений первой группы спектры люминесценции насыщенных растворов батохромно смещены относительно спектров кристаллов. Молекулы соединений первой группы организованы в бесконечные стопки, в которых наблюдается один тип перекрывания. Квантово-химическое моделирование показывает, что геометрия димеров в кристалле, в отличие от насыщенных растворов, не является оптимальной (см. рисунок).



$$E_{\text{tot}} = -1522,7262 \text{ a.u.}$$
$$\Delta E_{\text{dim}} = -0,0037 \text{ a.u.}$$



$$E_{\text{tot}} = -1522,9675 \text{ a.u.}$$
$$\Delta E_{\text{dim}} = -0,0152 \text{ a.u.}$$

Структура димеров бензоилацетоната дифторида бора:

(а) – экспериментальная геометрия; (б) – квантово-химическое моделирование.

В кристаллах соединений второй группы формируются J-агрегаты, состоящие из димеров, геометрия которых близка к оптимальной. Спектры люминесценции насыщенных растворов и кристаллов второй группы идентичны.

При исследовании люминесцентных свойств насыщенного раствора бензоилацетоната дифторида бора обнаружено аномальное батохромное смещение максимума люминесценции

растворов относительно кристаллов. Как правило, спектры люминесценции растворов органических люминофоров, и в частности β -дикетонатов дифторида бора, гипсохромно смещены относительно спектров кристаллов.

Для исследования причины аномального спектрального поведения было проведено исследование люминесценции растворов и кристаллов методами стационарной и время-разрешенной спектроскопии.

В ряду бензоилацетонатов дифторида бора выявлены две группы соединений, отличающиеся супрамолекулярной архитектурой кристалла и люминесцентными свойствами. Для соединений первой группы молекулы организованы в бесконечные стопки, в которых наблюдается один тип перекрывания. Квантово-химическое моделирование показывает, что геометрия димеров в кристалле, в отличие от насыщенных растворов, не является оптимальной. Для соединений первой группы спектры люминесценции насыщенных растворов батохромно смещены относительно спектров кристаллов.

Для соединений второй группы, в отличие от первой, в кристаллах наблюдаются J-агрегаты, состоящие из димеров, в которых наблюдается более эффективное взаимодействие молекул уже в основном состоянии, что приводит к эффективному образованию эксимеров. Спектры люминесценции насыщенных растворов и кристаллов второй группы идентичны.

Выявленные закономерности характерны и для полимеров с привитыми BF_2 -бензоилацетонатными группами, полученными на основе полистирола и сополимеров стирола. Установлено, что степень агрегирования BF_2 -бензоилацетонатных групп зависит от способа изготовления пленки: при использовании центрифугирования в спектрах возбуждения всех исследуемых полимеров наблюдается полоса, относящаяся к возбуждению мономеров; в спектрах возбуждения полимеров полученных методом полива преобладающей становится полоса агрегатов. При этом спектр люминесценции смещается батохромно. В пленках полимеров, полученных методом полива, эксимерообразование обуславливает повышенную фотостабильность.

КРИСТАЛЛЫ ПИВАЛАТОВ РЗЭ – УПРАВЛЯЕМЫЙ СИНТЕЗ И МАГНИТНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

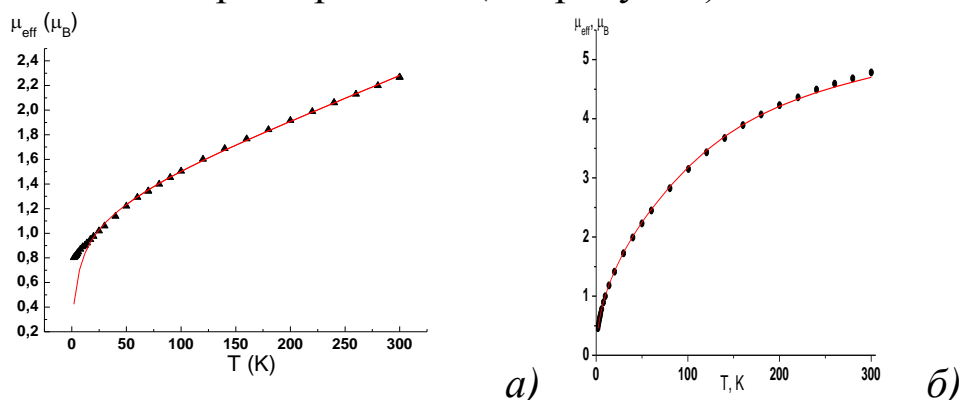
*И.Г. Фомина¹, А.В. Гавриков¹, С.Ю. Гаврилкин², И.А. Якушев¹,
И.С. Евстифеев¹, А.Б. Илюхин¹, А.С. Богомяков³,
И.Л. Еременко¹*

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

²*Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,
г. Москва, Россия*

³*Международный Томографический Центр СО РАН,
г. Новосибирск, Россия
fomina@igic.ras.ru*

В настоящей работе рассмотрены разработанные авторами эффективные методологии получения однофазных кристаллов известных и новых сольватированных и несольватированных полиядерных пивалатных комплексов с атомами РЗЭ, для которых выполнен монокристалльный РСА, РФА, ИК-Фурье и масс-спектральные исследования и изучены магнитно-люминесцентные характеристики (см. рисунок).



Зависимости $\mu_{eff}(T)$ (●) для комплексов $[Sm_2(piv)_6(Hpiv)_2(iPrOH)_2]$ (а) и $[Eu_2(piv)_6(Hpiv)_6]$ (б), где $piv = (CH_3)_3CCO_2^-$, расчетные данные представлены красной линией.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-03-00924), РНФ (проект № 14-23-00176) и Российской Академии Наук (проект "Арктика").

Магнитные измерения частично выполнены на оборудовании ЦКП ФИАН им. П.Н. Лебедева РАН.

СТРОЕНИЕ И ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ТРИФТОРАЦЕТАТОВ ЛАНТАНИДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ГЕКСАФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНА

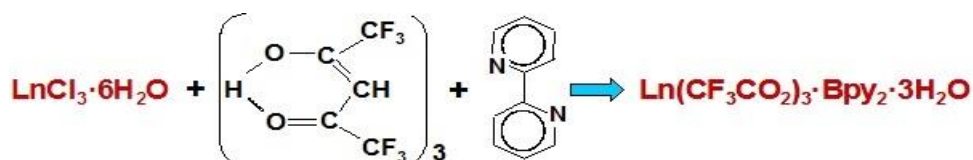
*В.И. Царюк¹, К.П. Журавлев¹, В.А. Кудряшова¹,
А.В. Вологжанина²*

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

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

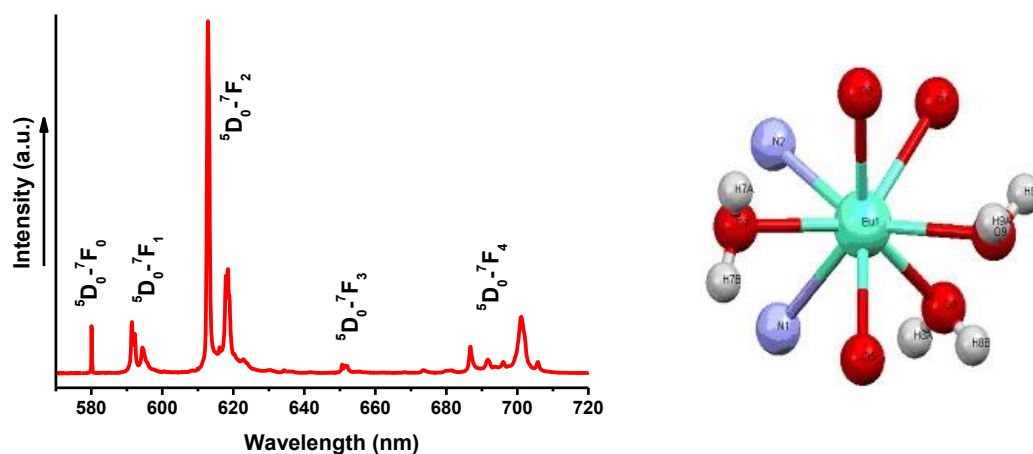
vtsaryuk@mail.ru

С помощью рентгеноструктурного анализа, люминесцентной и колебательной ИК-спектроскопии исследованы трифторацетаты лантанидов, полученные необычным способом из гексафторацетилацетона.



Кристаллические структуры $[\text{Ln}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_3 \cdot \text{Bpy} \cdot (\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{Bpy}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}$ (**1**), Tb (**2**), $\text{Bpy} - 2,2'$ -бипиридин) состоят из дискретных фрагментов $\text{Ln}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_3 \cdot \text{Bpy} \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ и внешнесферных молекул Bpy , связанных водородными связями в бесконечные цепочки. Структура соединения $[\text{Eu}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_3 \cdot \text{Phen} \cdot (\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{Phen}$ (**3**) ($\text{Phen} - 1,10$ -фенантролин) идентична структурам **1** и **2**, но имеет большее искажение центра люминесценции Eu^{3+} . Исследуемые соединения изоструктурны триклинным трифторацетатам $[\text{Ln}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_3 \cdot \text{Bpy} \cdot (\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{Bpy}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}$), синтезированным путём смешивания растворов трифторацетатов лантанидов и Bpy [1,2]. Симметрия расположения зарядов вокруг иона Ln^{3+} в соединениях **1-3** соответствует искаженной тетрагональной антипризме (см. рисунок) аналогично известным β -дикетонатам лантанидов с Bpy и Phen . Более слабое искажение центра люминесценции Ln^{3+} в трифторацетатах по сравнению с β -дикетонатами обуславливает большие времена жизни излучательных состояний $^5\text{D}_0$ (Eu^{3+}) и $^5\text{D}_4$ (Tb^{3+}) в первых,

несмотря на присутствие в них тушащих молекул воды. Эти времена жизни близки к временам жизни безводных ацетатов европия и тербия с Вру и Phen из-за взаимоисключающего влияния фторирования и молекул воды на безызлучательную многофононную релаксацию в трифторацетатах. Анализ относительных энергий наиболее низких возбужденных синглетного и триплетного состояний лигандов и электронных состояний ионов Ln^{3+} показывает, что наиболее эффективное возбуждение люминесценции в трифторацетатах осуществляется через дополнительный лиганд: Вру или Phen. Яркость люминесценции трифторацетатов в три раза выше яркости безводных ацетатов благодаря более высокой эффективности передачи энергии возбуждения к иону Ln^{3+} . Настоящая работа поможет избежать неопределенности в идентификации продуктов реакции при синтезе как трифторацетатов, так и гексафторацетилацетонатов лантанидов.



Ближайшее окружение иона Eu^{3+} в соединении **1** и спектр люминесценции.

1. Jiangbo Sh., Dongdong L., Chaoqi H., Wenzheng Y., Wei W., Bo P. Synthesis, crystal structure and photophysical properties of a neodymium trifluoroacetate complex with 2,2'-bipyridine // *J. Rare Earths*. 2011., V. 29., I. 3., P. 193–197.

2. Bukvetskii B.V., Kalinovskaya I.V., Zadorozhnaya A.N., Karasev V.E. Crystal and molecular structure and luminescence properties of the europium trifluoroacetate complex with dipyriddy // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2008., V. 53., I. 4., P. 598–603.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИПИРИДИНА

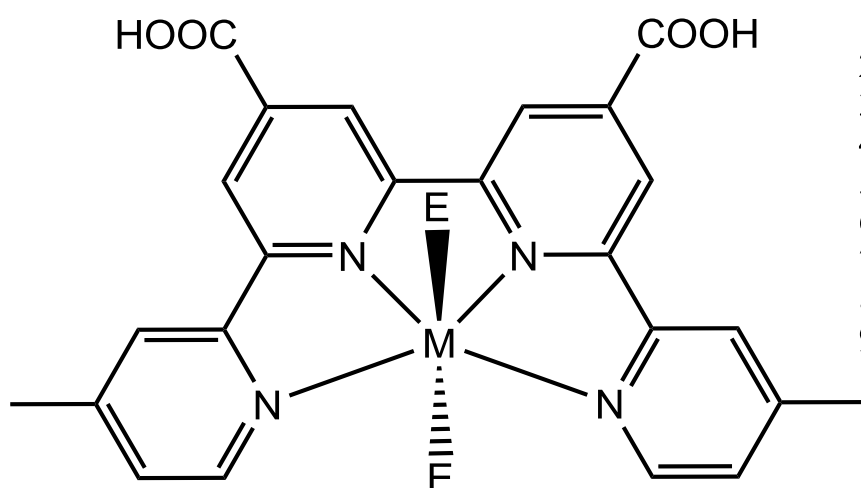
А.А. Цатурян, И.Н. Щербаков

*Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
caturyan@sfnedu.ru*

Производные полипиридина нашли широкое применение в качестве лигандной системы для сенсбилизаторов-координационных соединений сенсбилизированных красителем солнечных элементов (DSSC) [1]. Первым эффективным сенсбилизатором для DSSC на основе 2,2'-дикарбоксибиридины было соединение N3 [2]. На данный момент рекордное значение КПД в 12,3% для DSSC на основе координационных соединений достигнуто комплексом рутения на основе 4,4',4''-трикарбокси-2,2':6',2''-терпиридина [3]. Увеличение числа пиридиновых фрагментов в основной лигандной системе позволит проводить направленный дизайн заместителей в пара положения к пиридиновым кольцам [4]. В качестве заместителей могут выступать дополнительные карбоксильные группы, различные алифатические или ароматические заместители. Замена металла комплексообразователя на Fe(II) или Co(II), наряду с дополнительными заместителями, позволяет направлено варьировать положения граничных орбиталей, величину дипольного момента перехода и др. физико-химические свойства

В работе представлено теоретическое исследование структуры и свойств координационных соединений Ru(II), Fe(II), Co(II) с 4',4''-дикарбокси-4,4'''-диметил-2,2':6'2'':6'',2'''-квартерпиридином.

В рамках теории функционала плотности проведена оптимизация геометрии низкоспинового (LS) (Ru(II), Fe(II) – синглет, Co(II) – дублет) и высокоспинового состояний (HS) (Ru(II), Fe(II) – септет, Co(II) – квартет). Для комплексов рутения основным состоянием является низкоспиновое, для комплексов Fe(II) и Co(II) – HS.



- 1 - M=Ru, E=NCS
- 2 - M=Ru, E=SCN/SCN
- 3 - M=Ru, E=SCN
- 4 - M=Fe, E=NCS
- 5 - M=Fe, E=SCN/SCN
- 6 - M=Fe, E=SCN
- 7 - M=Co, E=NCS
- 8 - M=Co, E=SCN/SCN
- 9 - M=Co, E=SCN

Изучено влияние вклада прямого Хартри-Фоковского (HF) обмена в гибридном функционале B3LYP на величину разницы полных энергий HS и LS состояний. Показано, что увеличением вклада прямого HF обмена стабилизируется HS состояние координационного соединения.

В модельном спектре электронного поглощения соединения **5** в HS состоянии наблюдается широкая полоса в области 450 – 650 нм с максимумом при 518 и плечом при 800 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых МК-3173.2017.3.

1. Hagfeldt A., Boschloo G., Sun L., Kloo L., Pettersson H. Dye-sensitized solar cells // *Chemical Reviews*. 2010., V. 110., I. 11., P. 6595–6663.

2. O'Regan B., Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films // *Nature*. 1991., V. 353., P. 737–740.

3. Nazeeruddin Md.K., Péchy P., Grätzel M. Efficient panchromatic sensitization of nanocrystalline TiO₂ films by a black dye based on a trithiocyanato-ruthenium complex // *Chemical Communications*. 1997., V. 18., P. 1705–1706.

4. Gorczyński A., Harrowfield J.M., Patroniak V., Stefankiewicz A.R. Quaterpyridines as Scaffolds for Functional Metallosupramolecular Materials // *Chemical Reviews*. 2016., V. 116., I. 23., P. 14620–14674.

КЛАТРОХЕЛАТЫ РЗЭ С ГИБРИДНЫМИ ОРГАНИЧЕСКО-НЕОРГАНИЧЕСКИМИ КЛЕТКАМИ: СТРУКТУРНЫЕ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ

*Ф.Ф. Чаусов^{1,2}, Н.В. Сомов³, Р.М. Закирова¹,
В.Г. Петров⁴, М.А. Шумилова⁴, Д.К. Жиров⁴*

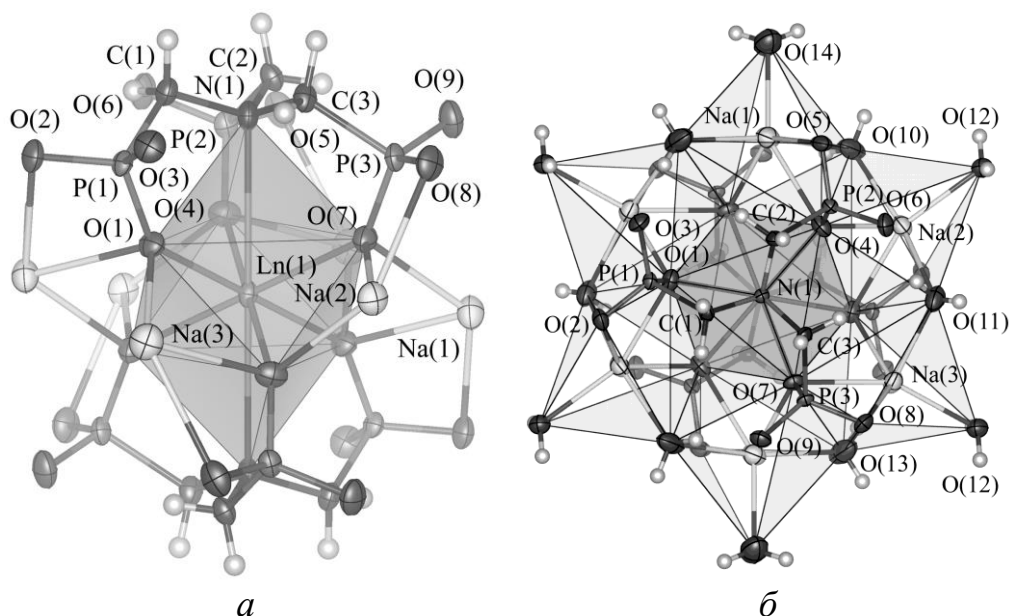
¹Удмуртский государственный университет, г. Ижевск, Россия

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

³Нижегородский государственный университет,
г. Нижний Новгород, Россия

⁴Институт механики УрО РАН, г. Ижевск, Россия
chaus@udsu.ru

Впервые получены и исследованы бис-нитрилотрисметилен-фосфонатные гетерометаллические комплексы РЗЭ и натрия общей формулы $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]_2[\text{Ln}^{\text{III}}\text{Na}_6\text{H}(\text{H}_2\text{O})_{10}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb. Ион Ln^{3+} координирован в центре клетки, состоящей из двух кислотных остатков $\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}$ и шести ионов натрия, образующих неорганические мостики P–O–Na–O–P (см. рисунок *a*). Два остатка $\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}$, входящие в



a Координационная сфера иона Ln^{3+} (*a*)
и комплексный анион $[\text{Ln}^{\text{III}}\text{Na}_6\text{H}(\text{H}_2\text{O})_{10}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}_2]^{2-}$ (*b*).

комплексный анион $[\text{Ln}^{\text{III}}\text{Na}_6\text{H}(\text{H}_2\text{O})_{10}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}_2]^{2-}$, повернуты друг относительно друга на 60° вокруг оси, проходящей через центральный атом и атомы азота. Координационный полиэдр Ln^{3+} – практически правильный ромбоэдр. Комплекс является хелатным: при комплексообразовании замыкаются пятичленные циклы $\text{Ln}-\text{N}-\text{C}-\text{P}-\text{O}$ с общими связями $\text{Ln}-\text{N}$, восьмичленные циклы $\text{Ln}-\text{O}-\text{P}-\text{C}-\text{N}-\text{C}-\text{P}-\text{O}$, а также гетерометаллические циклы $\text{Ln}-\text{O}-\text{Na}-\text{O}$. Один из протонов, входящих в комплексный анион $[\text{Ln}^{\text{III}}\text{Na}_6\text{H}(\text{H}_2\text{O})_{10}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}_2]^{2-}$, локализовать не удалось.

Расстояния $\text{Ln}-\text{O}$ хорошо согласуются с суммой ионных радиусов Ln и O , а расстояние $\text{Ln}-\text{N}$ существенно превышает сумму как ионных, так и ковалентных радиусов Ln и N . Разность расстояний $\text{Ln}-\text{N}$ и $\text{Ln}-\text{O}$ около $0,6 \text{ \AA}$.

Кристаллические упаковки всех указанных комплексов принадлежат к группе $P2_1/c$ и в основном изоструктурны. Комплексные анионы $[\text{Ln}^{\text{III}}\text{Na}_6\text{H}(\text{H}_2\text{O})_{10}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}_2]^{2-}$, соединяясь мостиковыми молекулами H_2O , образуют непрерывные ленты, параллельные плоскости $(30\bar{2})$ и простирающиеся вдоль оси b . Противоионы $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ расположены над и под плоскостью указанных лент симметрично относительно оси 2_1 , проходящей вдоль каждой ленты. Описанная упаковка содержит много пустот, в которых разупорядоченно размещаются от 4 до 6 сольватных молекул воды, удерживаемых водородными связями с PO_3 -группами лиганда. Несмотря на полное депротонирование PO_3 -групп молекул лиганда, π -связь $\text{P}-\text{O}$ локализована, о чём свидетельствует характеристическая полоса около 1250 см^{-1} в ИК- и КР-спектрах.

Анализ спектров ИК и КР описанных комплексов свидетельствует о высокой симметрии структуры, проявляющейся в альтернативном запрете ИК- и КР-активных колебательных мод.

При термическом разложении комплексов в атмосфере Ar наблюдается несколько отдельных стадий дегидратации. Отщепление атомов N и метиленовых групп наблюдается в интервале $400-480 \text{ }^\circ\text{C}$. Продукты разложения содержат орто- и пирофосфаты лантанидов, метафосфат и метафосфит натрия.

НИТРИЛОТРИСМЕТИЛЕНФОСФОНАТНЫЙ КОМПЛЕКС ЕВРОПИЯ(III) $[\text{EuNa}_6\text{H}_3(\text{H}_2\text{O})_{12}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}_2]$

**Ф.Ф. Чаусов^{1,2}, Н.В. Сомов³, Р.М. Закирова¹,
В.Г. Петров⁴, М.А. Шумилова⁴, Д.К. Жиров⁴**

¹Удмуртский государственный университет, г. Ижевск, Россия

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

³Нижегородский государственный университет,
г. Нижний Новгород, Россия

⁴Институт механики УрО РАН, г. Ижевск, Россия
chaus@udsu.ru

Известны нитрилотрисметиленфосфонатные комплексы европия(III) состава $\text{EuH}_3\text{NTP}\cdot m\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Eu}_2\text{HNTP}\cdot\text{NO}_3\cdot m\text{H}_2\text{O}$ [1,2], структура которых не установлена. Недавно обнаружено, что катионный комплекс $[\text{Eu}(\text{H}_4\text{NTP})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ проявляет свойства протонного проводника [3].

Получен бис-нитрилотрисметиленфосфonato-додекааква-тригидро-гексанатрий-европий(III) $[\text{EuNa}_6\text{H}_3(\text{H}_2\text{O})_{12}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}_2]$ (I). Несмотря на идентичность условий синтеза и близость состава

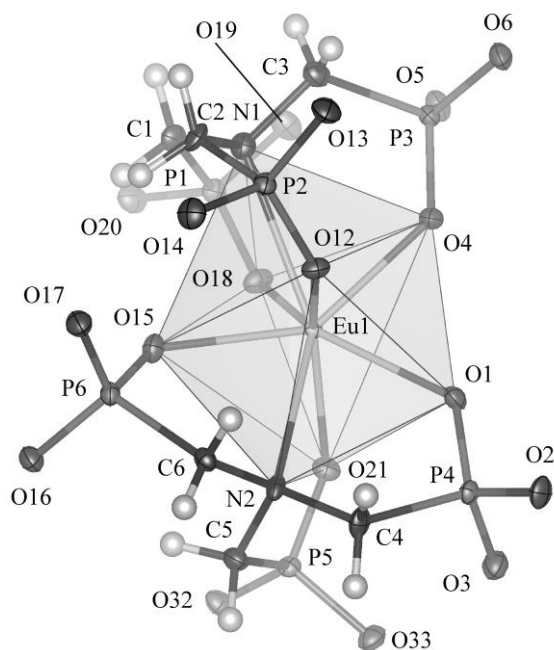


Рис. 1.

Структура координационной сферы иона Eu^{3+} .

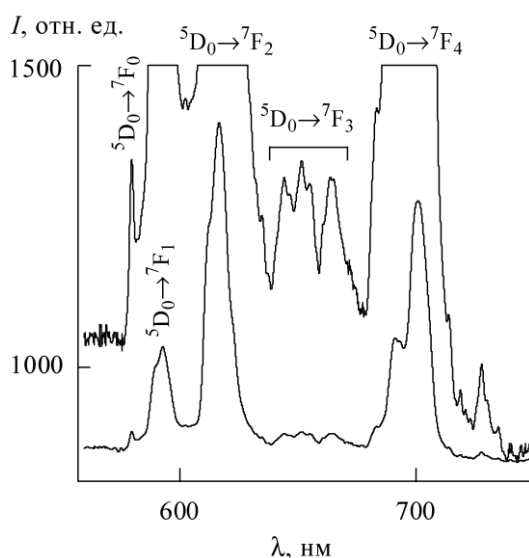


Рис. 2.

Спектр люминесценции (I) при возбуждении лазером с $\lambda = 473$ нм.

с аналогичными комплексами других лантанидов, комплекс европия имеет резко отличную молекулярную и супрамолекулярную структуру. Для нитрилотриметилфосфонатных комплексов La, Pr, Nd, Sm, Gd и Tb характерно ионное строение с ленточной упаковкой анионов и островной – катионов, а комплекс (I) представляет собой непрерывную трёхмерную вязь координационных полиэдров Eu и Na. Кристаллическая структура (I) также отличается низкой симметрией (пр. гр. $P\bar{1}$). Все характеристические полосы молекул лиганда присутствуют как в спектре КР, так и в ИК-спектре, что подтверждает их асимметричную конформацию.

Координационный полиэдр Eu^{3+} асимметричен (см. рисунок 1) и наиболее близок к тригон-додекаэдру. При образовании комплекса замыкаются шесть пятичленных циклов Eu-N-C-P-O с общими связями Eu-N . Среднее расстояние Eu-N составляет 2,78(3) Å, а Eu-O – 2,38(2) Å. Достаточно интенсивная полоса 1230 cm^{-1} $\nu(\text{P=O})$ указывает на наличие в группах PO_3 локализованных кратных связей. Три протона, входящие в структуру молекул лиганда, локализовать не удалось.

Особенности спектра люминесценции (см. рисунок 2) свидетельствуют о низкой симметрии окружения Eu^{3+} . Это интенсивность перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, которая выше, чем интенсивность перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$; заметная интенсивность запрещённых переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$; расщепление переходов с $J > 0$ на максимально возможное количество $(2J+1)$ штарковских компонент.

1. Тананаев И.В., Терешин Г.С., Кузнецова О.Б. и др. Нитрилотриметилфосфонаты лантаноидов // ЖНХ. 1981., Т. 26., № 1., С. 276–278.

2. Береснев Э.Н., Кузнецова О.Б., Кецко В.А. и др. Фосфонаты европия // ЖНХ. 2009., Т. 54., № 9., С. 1466–1470.

3. Bazaga-Garcia M., Angeli G.K., Papathanasiou K.E. et al. Luminescent and Proton Conducting Lanthanide Coordination Networks Based On a Zwitterionic Tripodal Triphosphonate // Inorg. Chem. 2016., V. 55., № 15., P. 7414–7424.

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ
ОБОСНОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ И ЦВИТТЕР-
ИОННЫХ ХЕЛАТОВ SnCl₄ С ГИДРАЗИДАМИ
АРОМАТИЧЕСКИХ И ПИРИДИНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**

*Н.В. Шматкова¹, И.И. Сейфуллина¹, А.А. Корлюков²,
Л.Н. Огниченко³, В.Е. Кузьмин³*

*¹Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова,
г. Одесса, Украина*

*²Институт элементарорганических соединений РАН,
г. Москва, Россия*

*³Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН
Украины, г. Одесса, Украина
nshmatkova@ukr.net*

Современный этап развития координационной химии характеризуется активным поиском и синтезом лекарственных препаратов на основе координационных соединений ионов различных металлов и биолигандов, в частности гидразидов. Указанные лиганды чаще всего выступают в качестве O(C=O/C–O)–N(NH₂) бидентатно-циклических, а переход между таутомерными формами (кетонной или енольной) осуществляется в случае d-металлов в результате изменения рН среды. Целью данной работы было выяснить, будет ли реакция комплексообразования SnCl₄ с гидразидами 2-R-бензойных (R–HNg, R=H, OH, NH₂), 3-R-2-нафтойных (R–HLg, R=H, OH) и изоникотиновой (HNg) кислот конкурентноспособной по отношению к устойчивым сольватоккомплексам SnCl₄·nSolv (Solv =CH₃OH, CH₃CN); проследить влияние наличия и природы заместителей в ароматическом кольце гидразидов на состав комплексов, проявляемую дентатность и координированную форму лиганда в них, установить закономерность формирования таутомерной формы гидразидов в случае тетрахлорида олова.

Показано, что комплексообразование SnCl₄ в метаноле не конкурентноспособно по отношению к сольволизу и в твердую фазу выделяются соответствующие хлористоводородные соли гидразидов. Замена метанола на ацетонитрил привела к образованию комплексов [SnCl₄(R–HNg)]·nCH₃CN (R = H, n = 0 (I);

$R = OH$, $n = 1$ (II), $[SnCl_4(R-HLg)] \cdot CH_3CN$ ($R = H$ (III), OH (IV), $[SnCl_4(3-OH-HLg)]$ (IV), $[SnCl_4(2-NH_2-Bg \cdot H)]$ (V) $[SnCl_4(Ig \cdot H)] \cdot CH_3CN$ (VI)), состав координационного узла $\{SnCl_4ON\}$ и (O, N)-координация лиганда в которых сохраняются, а таутомерная форма определяется наличием и природой заместителя в ароматическом кольце. В случае отсутствия заместителей и при $R = OH$ стабилизируется кетонная – комплексы (I–IV), а при наличии вакантного донорного центра $R = NH_2$ (V) и Npy (VI) – енольная форма (см. рисунок 1).

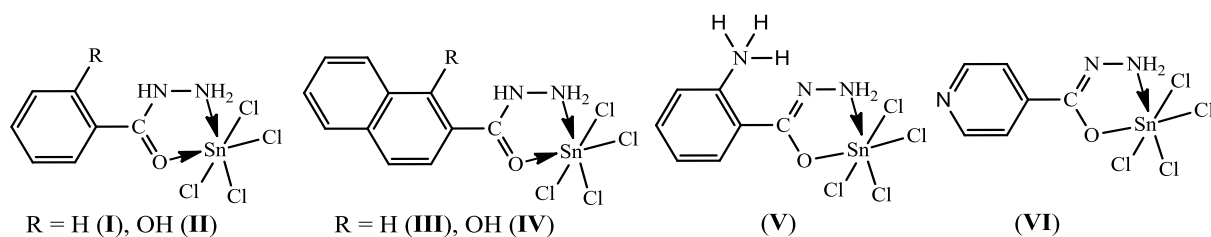


Рис. 1. Схемы строения комплексов I – VI.

Комплексы охарактеризованы методами кондуктометрии, термогравиметрии, масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии и методом РСА в случае IV, VI (см. рисунок 2). Установлено, что координация в енольной форме приводит к протонированию лиганда и цвиттер-ионному строению V, VI, отрицательный заряд в которых делокализован по оксиазинному фрагменту $N(2)C(1)O(21)$.

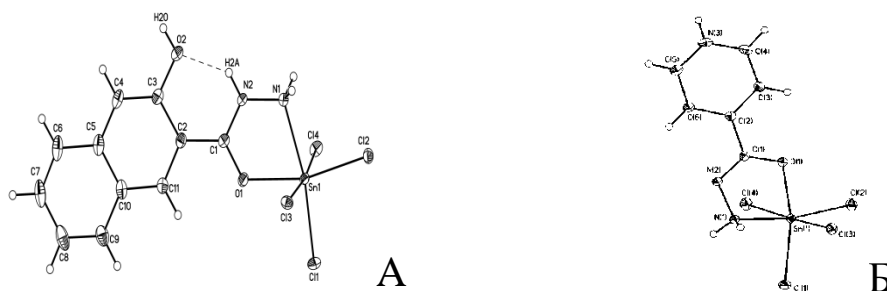


Рис. 2. Молекулярная структура $[SnCl_4(3-OH-HL)]$ в (IV) – А и $[SnCl_4(Ig \cdot H)]$ в (VI) – Б.

Оценка возможности образования исследуемых комплексов проведена полуэмпирическим методом РМЗ. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментом.

КОМПЛЕКСНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВАЛЕНТНОГО УГЛА В КОНФИГУРАЦИИ ТРЕХАТОМНОЙ СИММЕТРИЧНОЙ НЕЛИНЕЙНОЙ МОЛЕКУЛЫ ВОДЫ

И.А. Шорсткий

*Кубанский государственный технологический университет,
г. Краснодар, Россия
i-shorstky@mail.ru*

В данной работе представлен альтернативный, комплексный, подход к определению конфигурации молекул, в частности значения валентного угла. В предлагаемом подходе используется геометрическая 2D модель молекулы с преобразованием данных колебательных и вращательных констант нормальных электронных состояний.

В качестве базовой модели представлена изолированная молекула H_2O с равновесной геометрической конфигурацией и расположением атомов водорода, соответствующих группе симметрии C_{2v} .

Плоская геометрическая фигура гипотетической молекулы H_2O представлена на рисунке 1. Однотипные точки H_1 и H_2 являются атомами водорода и равноудалены от точки O , являющейся центром молекулы H_2O – атомом кислорода.

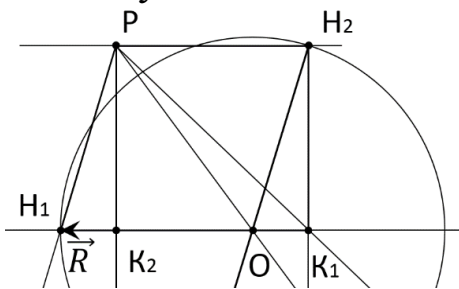


Рис. 1. Геометрическая модель молекулы H_2O .

Коэффициент симметрии Sh ромба $\text{H}_1\text{OH}_2\text{P}$ и прямоугольника $\text{K}_1\text{H}_2\text{PK}_2$ определяется как отношение биссектрисы прямоугольника PK_1 к биссектрисе ромба PO .

При условии прохождения линии симметрии через точку O , атома кислорода, сопоставляем параметры равновесных спектров молекул OH , H_2O , H_2 по линии кислорода, представленных на рисунке 2 и данных коэффициента симметрии из таблицы 1.

Таблица 1

Зависимость валентного угла от коэффициента симметрии.

Валентный угол, α	Коэффициент, Sh	Валентный угол, α	Коэффициент, Sh
100	1,111	104	1,155
101	1,122	105	1,166
102	1,133	106	1,177
103	1,144	107	1,188

4861,3	4340,5	4101,7	3970		H_2
			3756	1595	H_2O
			3727,95	1580,36	ОН
				1580,36	O_2

Рис. 2. Данные равновесных частот молекул.

Согласно полученным данным, отношение частоты колебания молекулы H_2 к H_2O составляет 1,155, что соответствует углу в 104 градуса.

Таким образом получена формула определения валентного угла молекулы H_2O :

$$\alpha_{H_2-H_2O} = \frac{f_{H_2}}{f_{H_2O}} \cdot 90^\circ \quad (1)$$

где f_{H_2} – колебательная частота молекулы H_2 , f_2 – колебательная частота молекулы H_2O .

Данные, полученные с помощью формулы (1) хорошо согласуются с известными результатами расчета валентного угла для молекулы воды H_2O , полученными методом валентных связей и имеют перспективу распространения на другие молекулы с равновесной структурой.

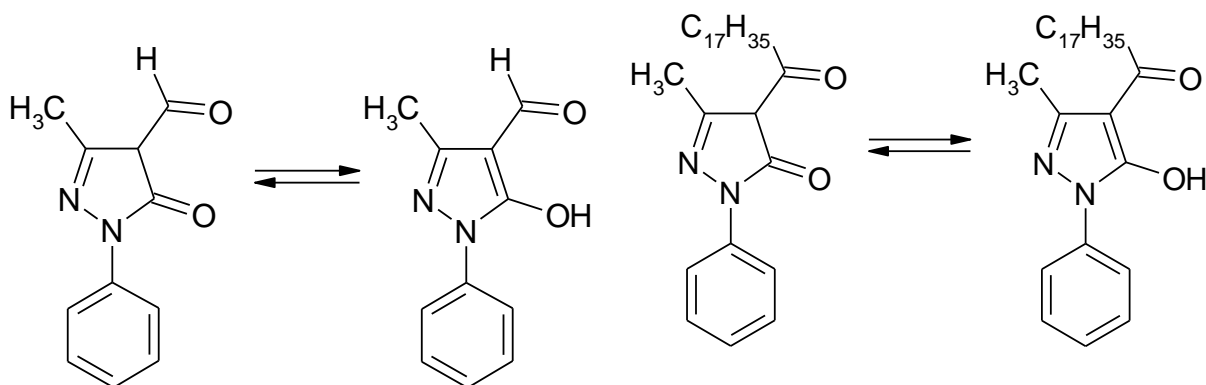
ГЕТЕРОЛИГАНДНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ НА ОСНОВЕ 4-ФОРМИЛ- И 4-СТЕАРИЛПИРАЗОЛОНА-5

*В.Ф. Шульгин¹, Н.С. Певзнер¹, Е.В. Брага¹, М.Е. Соколов²,
Ю.М. Девтерова²*

¹Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского,
г. Симферополь, Россия

²Кубанский государственный университет,
г. Краснодар, Россия
shulvic@gmail.com

Описаны синтез и результаты исследования гетеролигандных комплексов лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразолоном-5 (**HL**) и 3-метил-1-фенил-4-стеарилпиразолоном-5 (**HL'**) методами термического анализа, ИКС и люминесцентной спектроскопии.



В спектрах люминесценции комплексов тербия проявляется характерный набор узких полос поглощения, отвечающих переходам с резонансного уровня ⁵D₄ на подуровни основного состояния ⁷F_{6,5,4,3,2}. Полоса сверхчувствительного перехода ⁵D₄ → ⁷F₅ (λ_{max} = 546 нм) расщеплена на три компоненты вследствие искажения геометрии координационного полиэдра (см. рисунок 1). Поликристаллические образцы комплексов самария, европия и диспрозия при комнатной температуре люминесцентно неактивны вследствие переноса энергии возбуждения на колебательные уровни углеводородного

радикала.

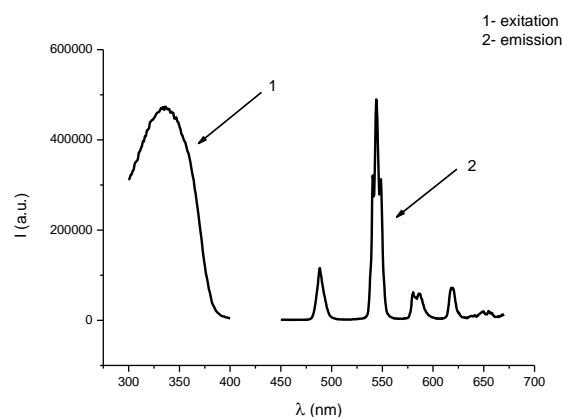


Рис. 1. Спектры возбуждения и люминесценции $H_3O[TbL_3L']$.

Установлено, что 3-метил-1-фенил-4-стеарилпиразолон-5 и его комплексные соединения образуют на поверхности водной фазы устойчивые слои Ленгмюра. При этом, вид изотермы сжатия **НЛ'** зависит от рН субфазы (см. рисунок 2), что обусловлено кето-енольной таутомерией гидрофильной части молекулы.

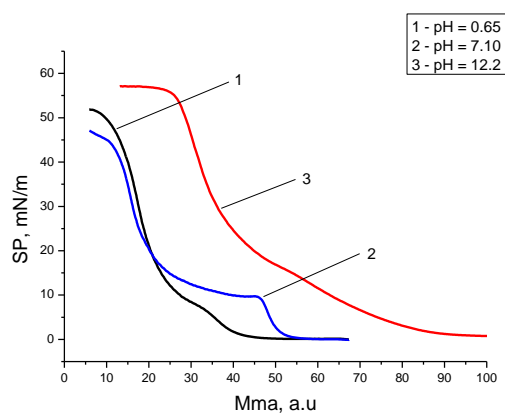


Рис. 2. Изотермы сжатия 4-стеарилпиразолон-5.

Результаты исследования позволяют предположить, что на основе 3-метил-1-фенил-4-стеарилпиразолон-5 и его комплексных соединений на поверхности подложек можно формировать упорядоченные молекулярные ансамбли Ленгмюра-Блоджетт, обладающие люминесцентными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ (проект 10.1662.2017/ПЧ) и РФФИ (грант 15-03-02769).

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В ПОЛИУРЕТАНОВЫХ СОРБЕНТАХ В ПРОЦЕССЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ 3d-МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

*М.Б. Шундалов^{1,2}, Л.Н. Василевская¹, Е.Ю. Бобкова¹,
В.С. Васильева¹, М.А. Ксенофонтов¹, Л.Е. Островская¹*
*¹НИИ Прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко БГУ,
г. Минск, Беларусь*

*²Белорусский государственный университет, г. Минск,
Беларусь*

lab_dozator@mail.ru

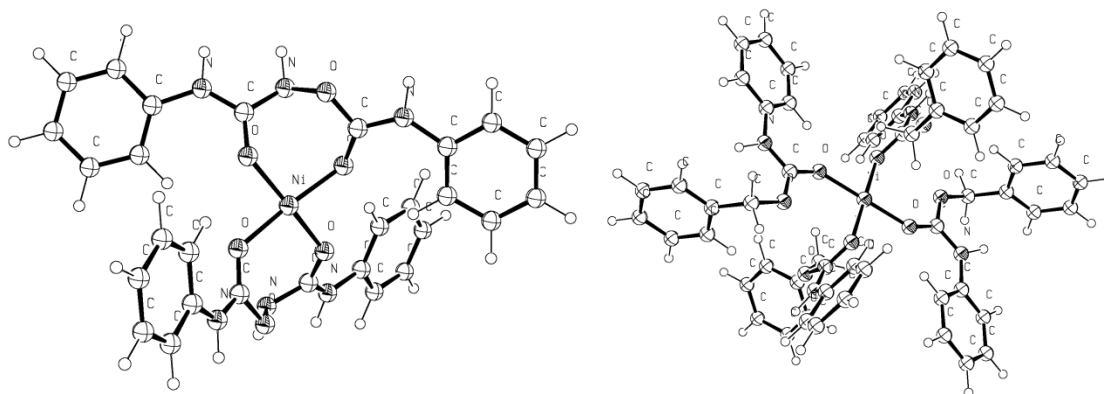
Успешное решение проблемы охраны биосферы, снижения отрицательного влияния производственной деятельности человека на состояние природной среды непосредственно связано с созданием новых эффективных сорбционных материалов. В НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ (Минск, Беларусь) разработан пенополиуретановый (ППУ) сорбент Пенопурм[®], который, в силу своего химического строения, геометрии и размеров газоструктурных элементов, обладает способностью поглощать жидкие углеводороды в количествах, в 20–80 раз превышающих массу сорбента, и извлекать эмульгированные и растворенные нефтепродукты из сточных вод до норм ПДК. Решение проблемы очистки реальных сточных вод требует извлечения не только углеводородов, но и неорганических примесей, в том числе солей тяжёлых металлов, остаточное содержание которых после реагентной обработки достигает 1–5 мг/л и более (при ПДК 0,1–0,001 мг/л).

В состав макромолекул Пенопурм[®] входят чередующиеся фрагменты олигоэфира и дифенилметандиизоцианата, соединенные между собой уретановыми, аллофонатными, биуретовыми, мочевиными группами, а также концевые изоцианатные и гидроксильные группы. Наличие в структуре полиуретанов различных полярных функциональных групп позволяет предположить возможность связывания ионов тяжёлых металлов ППУ сорбентами в результате комплексообразования.

В данной работе методами атомно-эмиссионной спектроскопии, электронной, колебательной ИК-спектроскопии и

квантово-химического моделирования в рамках теории функционала плотности (B3LYP/Stuttgart ECP10MDF + cc-pVDZ) исследовано влияние комплексообразования катионов некоторых 3d-металлов с функциональными группами ППУ-сорбента Пенопурм[®] на его сорбционные свойства.

Экспериментально установлено, что в интервале pH = 5–7 Пенопурм[®] поглощает из водных растворов катионы 3d-металлов (Cd²⁺, Co²⁺, Fe²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺). На основе квантово-химических расчётов построены различные модели комплексов иона никеля Ni²⁺ с фрагментами ПУ-структуры: при координации Ni²⁺ к атомам кислорода эфирных групп и атомам азота уретановых групп; к атомам кислорода карбонильной и гидроксильной групп; к атомам кислорода уретановой и мочевинной групп и др. (см. рисунок). Определены спектральные критерии, позволяющие делать выводы о возможности сорбции ионов 3d-металлов из водных растворов сорбентом Пенопурм[®] в результате формирования комплексов с C=O-связями уретановых и мочевинных групп, а также с атомами кислорода концевых гидроксильных групп.



Строение комплексов иона Ni²⁺ с фрагментами ПУ-структуры.

Установлено, что извлечение катионов 3d-металлов из водных растворов ППУ-сорбентом Пенопурм[®] может осуществляться в результате процессов комплексообразования, что позволяет отнести Пенопурм[®] к бифункциональным сорбентам, т. е. способным поглощать из водных сред не только неполярные вещества (нефтепродукты и другие гидрофобные углеводороды), но и катионы 3d-металлов.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА АДДУКТОВ ТРИС-БЕТА-ДИКЕТОНАТОВ Eu(III) С ФЕНАНТРОЛИНОМ: ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

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

*Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток,
Россия*

solid.valid@gmail.com

К числу химических соединений редкоземельных элементов, представляющих интерес для разработки светотрансформирующих материалов, относится широкий класс аддуктов *трис*-β-дикетонатов общей формулы $\text{Ln}(\text{OC}_\beta(\text{R}_1)\text{C}_\gamma\text{HC}_\beta(\text{R}_2)\text{O})_3 \cdot \text{L}$ (см. рисунок).

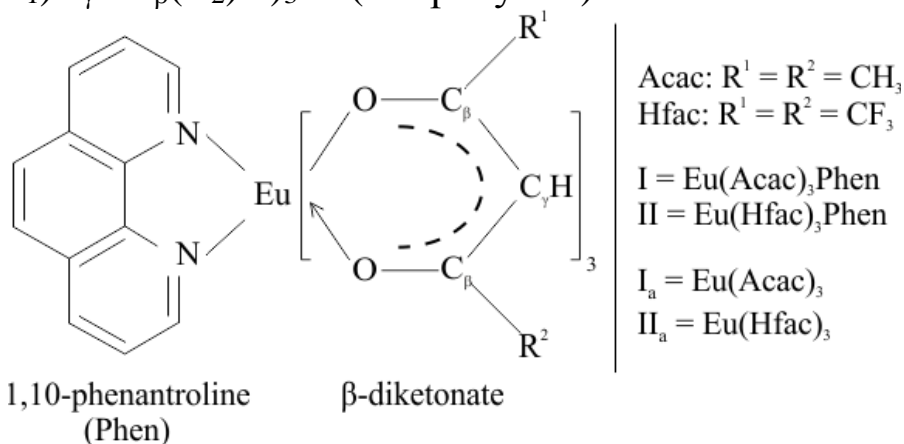


Схема строения аддуктов $\text{Eu}(\text{OC}_\beta(\text{R}^1)\text{C}_\gamma\text{HC}_\beta(\text{R}^2)\text{O})_3 \cdot \text{Phen}$ и принятые обозначения.

Развитие современной вычислительной техники и методов квантовой химии делает доступными теоретические исследования аддуктов β-дикетонатных комплексов лантаноидов. В результате появилась возможность интерпретации фотоэлектронных спектров на основании расчетных данных. Сочетание экспериментального метода фотоэлектронной спектроскопии и теоретических методов квантовой химии представляет собой мощный и надежный инструмент для анализа электронной структуры химических соединений.

В настоящей работе методами ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии и теории функционала

плотности исследована электронная структура аддуктов $\text{Eu}(\text{OC}_\beta(\text{R}^1)\text{C}_\gamma\text{HC}_\beta(\text{R}^2)\text{O})_3 \cdot \text{Phen}$, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3, \text{CF}_3$; Phen = 1,10-фенантролин $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ (см. рисунок 1).

Для всех исследуемых в работе аддуктов получены рентгеновские фотоэлектронные спектры валентной области и основных уровней в конденсированной фазе с излучением $\text{MgK}\alpha$.

Установлено электронное строение и особенности природы химических связей в аддуктах. Определена геометрическая структура исследованных соединений в газовой фазе. Разработана методика, с помощью которой проведено отнесение полос газофазных фотоэлектронных HeI-спектров, а также валентной области рентгеновских фотоэлектронных спектров. Квантово-химические расчеты (DFT) позволили определить закономерности изменения электронного строения хелатных комплексов в зависимости от фторирования лиганда, исследовать влияние молекулы 1,10-фенантролина на электронную структуру хелатных циклов, а также проанализировать электронные эффекты, вызванные замещением в лиганде метильных групп на трифторметильные.

В результате исследования была показана применимость выбранного расчетного метода к интерпретации фотоэлектронных спектров с достаточно точными результатами, что позволило провести анализ и выявить особенности электронных эффектов аддуктообразования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Государственного задания по НИР № 3.2168.2017/ПЧ Дальневосточного федерального университета.

ФОТОХИМИЯ И ФОТОФИЗИКА ДИАЗИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ Pt(IV), ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ

А.А. Шушаков^{1,2}, Е.М. Глебов^{1,2}, В.Ф. Плюснин^{1,2},
Д.Б. Васильченко^{3,2}, А.В. Задесенец^{3,2}, А.А. Мельников⁴

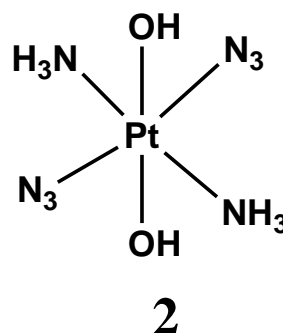
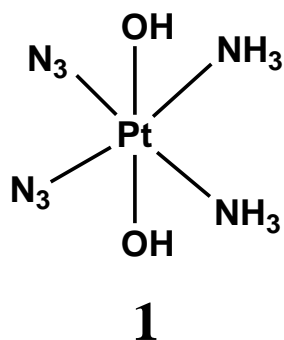
¹Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского
СО РАН, г. Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск,
Россия

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

⁴Институт спектроскопии РАН, г. Троицк, Москва, Россия
shushakov_a@kinetics.nsc.ru

Комплексы Pt^{IV} тестируются в качестве пролекарств для проведения противоопухолевой фотодинамической терапии (ФДТ), не требующей присутствия кислорода. Механизм действия основан на фотохимическом получении комплексов Pt^{II}, которые ингибируют транскрипцию и репликацию ДНК аналогично цисплатину. Терапевтический эффект комплексов *cis,trans,cis*-[Pt^{IV}(N₃)₂(OH)₂(NH₃)₂] (**1**) и *trans,trans,trans*-[Pt^{IV}(N₃)₂(OH)₂(NH₃)₂] (**2**) не уступает эффекту цисплатина [1].



Диазидные комплексы *cis,trans,cis*-[Pt^{IV}(N₃)₂(OH)₂(NH₃)₂] (**1**) и *trans,trans,trans*-[Pt^{IV}(N₃)₂(OH)₂(NH₃)₂] (**2**).

В работе методами стационарного фотолиза, наносекундного лазерного импульсного фотолиза и сверхбыстрой (временное разрешение ~ 100 фс) кинетической спектроскопии исследовались первичные фотохимические процессы для **1** и **2** в

воде. Процесс является многостадийным. На первой стадии происходит замещение одного из азидных лигандов на молекулу воды, фотоаквация является цепной. Квантовый выход этой стадии при возбуждении длиной волны 282 нм для комплекса **1** и **2** оценивается величиной 0,3 и 0,13 соответственно.

В экспериментах по лазерному импульсному фотолизу наблюдается образование двух последовательно возникающих интермедиатов Pt^{III}, обеспечивающих протекание цепной реакции. Реакция диспропорционирования промежуточных комплексов Pt^{III} приводит к образованию конечных продуктов – комплексов Pt^{II}, обеспечивающих терапевтическое действие исходных соединений.

В экспериментах по сверхбыстрой кинетической спектроскопии наблюдалось промежуточное поглощение, скорее всего, принадлежащее нижнему электронно-возбужденному состоянию исходного комплекса. За время порядка 100 пс это поглощение трансформируется в спектры интермедиатов Pt^{III}, наблюдаемых в наносекундном временном диапазоне.

На основе полученных результатов и расчетов предлагается механизм цепной фотоаквации.

Инициирование цепи

- $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2(\text{OH})_2] \xrightarrow{h\nu} [\text{Pt}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)(\text{OH})_2] + \text{N}_3^\bullet$
- $[\text{Pt}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)(\text{OH})_2] \rightarrow [\text{Pt}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2]^+ + \text{N}_3^-$

Продолжение цепи

- $[\text{Pt}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2]^+ + [\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)_2(\text{OH})_2] + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 $[\text{Pt}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)(\text{OH})_2] + [\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_3)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$

Обрыв цепи

- $\text{Pt}^{\text{III}} + \text{Pt}^{\text{III}} \rightarrow \text{Pt}^{\text{IV}} + \text{Pt}^{\text{II}}$
- $\text{Pt}^{\text{III}} + \text{N}_3^\bullet \rightarrow \text{Pt}^{\text{IV}} + \text{N}_3^-$

Работа поддержана Российским научным фондом (грант № 15-13-10012).

1. Bednarski P.J., Mackay F.S., Sadler P.J. Photoactivatable Platinum Complexes // Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry. 2007., V. 7., P. 75–93.

ВЛИЯНИЕ НЕМОСТИКОВЫХ ДОНОРНЫХ АТОМОВ НА ОБМЕННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ МЕДИ(II) С КОМПАРТМЕНТАЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

И.Н. Щербаков¹, С.И. Левченков^{1,2}, В.В. Луков¹

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

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

shcherbakov@sfnedu.ru

При изучении сложных, многовариантных систем и явлений существенное значение имеет определение набора основных факторов, определяющих их свойства, что формирует прочный базис для интерпретации экспериментальных данных и дает возможность строить (качественные или количественные) прогностические модели. Сверхобменное взаимодействие в полиядерных координационных соединениях между парамагнитными d-ионами является одним из примеров таких сложных явлений и долгое время исследования, и интерпретация этого явления были традиционно сосредоточены на определении влияния природы, электронного состояния и геометрических параметров мостиковых групп, соединяющих парамагнитные центры. Этот подход прекрасно работает в случае соединений, в которых роль мостика выполняют одна или несколько одинаковых малых молекул или ионов, координированных к ионам взаимодействующих металлов, что позволило сформулировать многие, в том числе и количественные корреляционные соотношения, широко используемые для комплексов данного типа.

Но такой подход становится гораздо менее прогностическим для гетеросвязанных комплексов, в которых парамагнитные центры соединены несколькими неэквивалентными каналами сверхобмена, и в случае координационных соединений компартментальных лигандов, когда мостиковые и немостиковые донорные атомы являются частью одной органической молекулы – полидентатного лиганда. В последнем случае граничные молекулярные орбитали (МО) делокализованы по атомам мостиковых и немостиковых групп и их форма, энергия

подвергаются влиянию атомов, не входящих в обменный фрагмент. Обменное взаимодействие в таких комплексах не может рассматриваться, таким образом, как локальное явление, и возникает необходимость расширения перечня основных факторов для успешного описания взаимодействия. В этой связи интересным представляется рассмотрение одного из таких потенциальных новых факторов – влияния природы и электронного состояния немостиковых донорных атомов на силу обменного взаимодействия.

В этой презентации будут сочетаться экспериментальные данные о сверхобменном взаимодействии в различных биядерных координационных соединениях меди(II) с компартментальными полидентатными лигандами с результатами квантово-химического моделирования обменного взаимодействия, основанного на подходе «нарушенной симметрии» Noodleman, Гинзберга и Ямагути [1]. Будет показано, что сила обменного взаимодействия в значительной степени зависит не только от природы немостиковых донорных атомов, но и от их электронного состояния, определяемого таутомерной формой лиганда. В некоторых примерах значение параметра обменного взаимодействия изменяется в несколько раз для соединений с идентичным донорным окружением и мостиковыми группами.

Взаимодополняемость экспериментальных данных и результатов квантово-химического моделирования образует прочную основу для понимания механизма взаимодействия магнитного обмена.

Работа выполнена при финансовой поддержке научного проекта ВнГр-07/2017-29 в рамках Программы развития ЮФУ.

1. Shcherbakov I.N., Levchenkov S.I., Tupolova Y.P. et al. Triggering the Sign of Magnetic Exchange Coupling in a Dinuclear Copper(II) Complex by Solvent Molecule Coordination // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013., № 28., P. 5033–5043.

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ГАММА-ЗАМЕЩЕННЫХ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ХРОМА ИССЛЕДОВАННОЕ МЕТОДАМИ РФЭС И ТФП

В.А. Яшин, И.С. Осьмушко, В.И. Вовна
Дальневосточный федеральный университет,
г. Владивосток, Россия
iashin.va@dvfu.ru

Ацетилацетонаты металлов представляют большой интерес в связи с их широким применением в современной технике, химической промышленности и медицине. Физико-химические свойства, определяющие столь широкое применение этих соединений, обусловлены особенностями их строения и, главным образом, свойствами связи металл-лиганд. В последнее время интересно применение таких комплексов в качестве структурных звеньев в кремнийорганических соединениях.

В данной работе представлены результаты исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и квантовохимического моделирования комплексов хрома $\text{Cr}(\text{AcacR}_1)_n(\text{AcacR}_2)_m$, где $\text{R}_1=\text{SCl}$, $\text{R}_2=\text{SViClSiMe}_3$ ($n=0,1,2,3$, $m=0,1,2,3$, $n+m=3$). Исследования электронной структуры соединений проводили с помощью сверхвысоковакуумного фотоэлектронного спектрометра фирмы Omicron (Германия) с полусферическим электростатическим анализатором (радиус кривизны 125 мм). Фотоэлектронные спектры комплексов были получены в кристаллическом виде с рентгеновским источником $\text{MgK}\alpha$ (1253,6 эВ). Расчет проводился с помощью программного комплекса Firefly 7.1G в приближении ТФП с использованием функционала B3LYP и базисного набора 6-311G для Cr, O, C, H и 6-311++G для S, Cl, Si, без симметрии (C1).

Полученные данные позволили оценить влияние присоединения молекулы $\text{ViSi}(\text{CH}_3)_3$ на геометрию, эффективные заряды и энергию молекулярных орбиталей $\text{Cr}(\text{AcacSCl})_3$. Данные показывают, что присоединение молекул винилтриметилсилана не оказывают большого влияния на геометрию хелатного комплекса.

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ БИНАРНЫХ СИСТЕМ $\text{KNO}_3 - \text{KClO}_4$, $\text{KNO}_3 - \text{KNO}_2$, $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{SO}_4$

З.А. Алиев, М.Г. Какагасанов, А.Р. Алиев, И.Р. Ахмедов
Институт физики ДагНЦ РАН, г. Махачкала, Россия
amilraliev@mail.ru

Факторы молекулярной релаксации кристаллов актуальны и в бинарных системах [1,2]. В системах с двумя сортами молекул есть еще один механизм, если молекулы имеют близкие по частотам внутренние колебания (ВК), то релаксация колебания ν_i одной молекулы сопровождается возбуждением колебания ν_j другой, а разница энергий передается решётке. Такой обмен реализуется при [1,2]:

$$\nu_i > \nu_j, \quad \nu_i - \nu_j < \nu_m = k_B \cdot T_D \cdot (h \cdot c)^{-1} = T_D \cdot 0.6938 \text{ см}^{-1}\text{K}^{-1}, \quad (1)$$

где ν_m – максимальная частота фононов, см^{-1} ; T_D – температура Дебая, К.

Обычно для кристаллов $T_D > 300 \text{ K}$ и $\nu_m > 208 \text{ см}^{-1}$, поэтому можно найти систему, где выполняются условия (1). Объектами выбраны кристаллы KNO_3 , KClO_4 , KNO_2 , K_2CO_3 , K_2SO_4 и системы $\text{KNO}_3 - \text{KClO}_4$, $\text{KNO}_3 - \text{KNO}_2$, $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{SO}_4$.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) возбуждались лазером ЛГ-106м-1 и регистрировались спектрометром ДФС-52М в области колебаний $\nu_3(\text{NO}_2^-)$, $\nu_1(\text{ClO}_4^-)$, $\nu_1(\text{SO}_4^{2-})$, $\nu_1(\text{NO}_3^-)$ и $\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$ от 800 до 1170 см^{-1} при температурах 20 – 640 °С.

На рис. 1 показаны спектры КР систем $\text{KNO}_3 - \text{KClO}_4$ и $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{SO}_4$ в области колебаний ν_1 анионов NO_3^- , ClO_4^- , CO_3^{2-} и SO_4^{2-} . На рис. 2 – 4 представлены температурные зависимости (ТЗ) ширин δ контуров $\nu_1(\text{A})$ колебаний NO_3^- и CO_3^{2-} в кристаллах KNO_3 (1), K_2CO_3 (1) и в системах $\text{KNO}_3 - \text{KClO}_4$ (2), $\text{KNO}_3 - \text{KNO}_2$ (2), $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{SO}_4$ (2). Сравнение ширин δ контура $\nu_1(\text{A})$ колебаний NO_3^- и CO_3^{2-} в системах с соответствующими данными для кристаллов KNO_3 и K_2CO_3 показывает, что величины δ выше в спектре КР систем.

В системах разность $\nu_i - \nu_j$ частот колебаний NO_3^- и ClO_4^- , NO_3^- и NO_2^- , CO_3^{2-} и SO_4^{2-} меньше, чем ν_m системы и условие (1) выполнено. Возможна диссипация энергии ВК NO_3^- или CO_3^{2-} с

последующим возбуждением ВК ClO_4^- , NO_2^- или SO_4^{2-} и рождением фонона. Разница в частотах ВК попадает в область высокой плотности состояний фононного спектра [1,2].

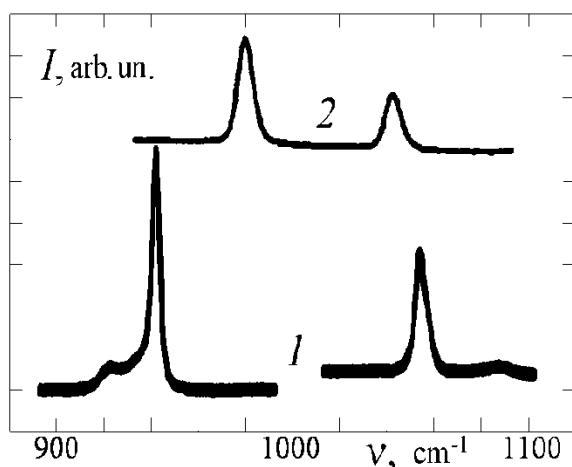


Рис. 1. Спектры КР $\text{KNO}_3 - \text{KClO}_4$ (1) и $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{SO}_4$ (2).

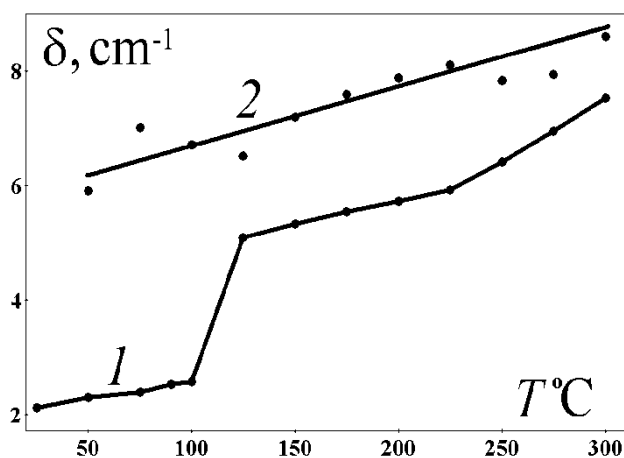


Рис. 2. ТЗ δ в области $\nu_1(\text{NO}_3)$ в KNO_3 (1) и в $\text{KNO}_3 - \text{KClO}_4$ (2).

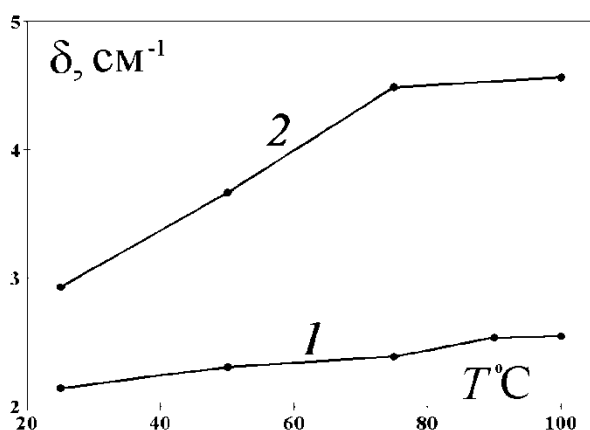


Рис. 3. ТЗ δ в области $\nu_1(\text{NO}_3)$ в KNO_3 (1) и в $\text{KNO}_3 - \text{KNO}_2$ (2).

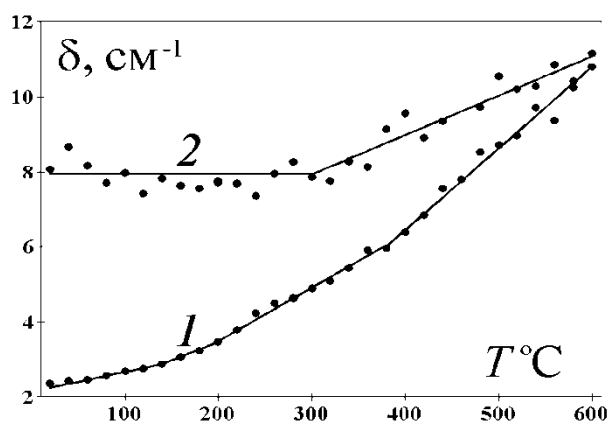


Рис. 4. ТЗ δ в области $\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$ в K_2CO_3 (1) и в $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{SO}_4$ (2).

1. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А., Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Амиров А.М. Неупругий межмолекулярный обмен колебательными квантами и релаксация колебательно-возбуждённых состояний в твёрдых бинарных системах // ФТТ. 2017., Т. 59., № 4., С. 736–740.

2. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А., Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Амиров А.М. Релаксация колебательно-возбуждённых состояний в твёрдых бинарных системах «нитрат – нитрит» // Оптика и спектроскопия. 2017., Т. 123., № 4., С. 736–740.

КООРДИНАЦИЯ ИОНОВ In(III) В 1-МЕТИЛ-3-ЭТИЛИМИДАЗОЛИЯ ХЛОРИДЕ

В.Ю. Бузько,¹ Г.Ю. Чуйко,¹ Д.В. Кашаев,¹ Х.Б. Кушков²

¹*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия*

²*Кабардино-Балкарский государственный университет*

им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, Россия

buzkonmr@mail.ru

Известно, что низкотемпературные органические хлоридные ионные жидкости обладают высокой селективной сольватирующей способностью по отношению к многозарядным ионам металлов. Разработка новых жидкостных экстракционных процессов разделения смесей ценных редких металлов требует знания координационного окружения ионов в органических хлоридных ионных жидкостях.

Нами квантовохимическим методом РМЗ было изучено взаимодействие хлоридных комплексов иона In(III) в ионной жидкости 1-метил-3-этилимидазолия хлориде (EMICl) при соотношении 1:1. По результатам расчетов в супермолекулярном кластерном приближении для кластеров составов (InCl₃-EMICl)_n (n = 10–20) обнаружено, что среднее координационное число ионов In(III) составляет 5,31±0,04 и согласуется с данными ЯМР-спектроскопии. Средняя длина связей In-Cl в изученной системе составляет 2,36±0,07 Å, хорошо согласуясь с известными экспериментальными данными. Рассчитанная добавочная энергетика связывания на каждую добавочную группировку (InCl₃-EMICl) составляет 111±3 кДж/моль, тогда как рассчитанная величина средней энергии водородной связи типа In-Cl···H-C-R составляет 196±12 кДж/моль. Рассчитанное значение плотности изучаемой системы при 298 К составляет 1,69 г/см³, хорошо согласуясь с экспериментальным значением 1,64 г/см³.

По результатам проведенных расчетов можно предполагать, что в изучаемой системе преобладают сольватоккомплексы состава {[InCl₅](EMI)_n}⁽ⁿ⁻²⁾⁺ с небольшой долей высших галогенидных комплексов {[InCl₆](EMI)_n}⁽ⁿ⁻³⁾⁺, что хорошо согласуется с литературными спектроскопическими данными.

РОЛЬ ПРОЦЕССА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ФЕРРИТОВ МЕТОДАМИ МОКРОЙ ХИМИИ

*В.Ю. Бузько¹, И.И. Шамрай¹, М.Ю. Рябова¹, В.Ю. Скуднев¹,
Д.А. Каликинцева², С.А. Вызулин², Е.Л. Мирошниченко²*

¹Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

²Краснодарское высшее военное училище им. генерала армии

С.М. Штеменко, г. Краснодар, Россия

Vuzkonmr@mail.ru

Золь-гель метод имеет широкое применение при синтезе наноразмерных ферритов различных структурных семейств, тем не менее, ключевые особенности влияния гелеобразующего комплексообразователя на микроструктурные и магнитные свойства получаемых наноразмерных ферритов до сих пор не выяснены. В качестве эффективных комплексообразователей при синтезе ферритов наиболее часто применяют органические кислоты: уксусную, гликолевую, молочную, яблочную, винную, лимонную, акриловую, а также аминоксусную кислоту. Многочисленными исследованиями отмечается, что микроструктурные и магнитные свойства наноразмерных ферритов очень сильно зависят от выбора органического комплексообразователя.

Нами были изучены особенности синтеза наноразмерных шпинельных никель-цинковых ферритов золь-гель методом с использованием нитратов металлов и лимонной, яблочной, винной, уксусной, аминоксусной и акриловой кислот. Установлено, что полигидроксокислоты образуют наиболее структурированные высокоплотные металлокомплексные гели, которые при термолизе выше 240–280 °С разлагаются с высокотемпературным экзотермическим эффектом. Этот факт приводит к образованию наноразмерных низкопористых ферритов со средним размером зерен от 40 до 80 нм в зависимости от соотношения металл/комплексообразователь. При этом температуры термолиза металлокомплексного геля снижаются при переходе от яблочной к лимонной кислоте. По магнитным характеристикам никель-цинковые ферриты,

полученные с помощью гидроксокислот, находятся на границе областей перехода от однодоменных наночастиц к квазиоднодоменным.

Уксусная кислота в качестве комплексообразователя позволяет получать хорошо структурированные гели, термолиз которых при температурах выше 250 °С дает наноразмерные низкопористые ферриты со средним размером зерен от 40 до 70 нм с хорошими магнитными характеристиками. Переход от уксусной к аминоксусной кислоте приводит к сильному снижению температуры термолиза металлокомплексного геля до 170 °С. Эта особенность приводит к получению ультравысокопористых ферритов со средним размером зерен от 15 до 26 нм, при этом наряду с наночастицами в образцах наблюдаются и наноразмерные нитевидные структуры толщиной от 14 до 19 нм и длиной до 150 нм. По магнитным характеристикам эти наночастицы находятся на границе областей перехода от суперпарамагнитных наночастиц к однодоменным.

Использование акриловой кислоты в качестве комплексообразователя при синтезе никель-цинковых ферритов приводит к получению структурированных гидрогелей, термолиз которых при температуре выше 220 °С приводит к образованию ультравысокопористых никель-цинковых ферритов со средним размером аморфных наночастиц от 8 до 20 нм. По магнитным характеристикам эти наночастицы принадлежат к суперпарамагнитным наночастицам.

Полученные результаты показали, что аминоксусная и акриловая кислоты являются наиболее подходящими в качестве комплексообразователя для получения золь-гель методом ультрадисперсных наноразмерных никель-цинковых ферритов, пригодных для создания устойчивых во времени высокотемпературных магнитных феррожидкостей.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Babailov S.P.	49	Алексеев В.Г.	42
Balevicius V.	38	Алексеев О.В.	234
Burtseva A.A.	264	Алиев А.Р.	340
Dorogan I.V.	264	Алиев З.А.	340
Egorov A.V.	136	Алиева К.Р.	170
Gusakov E.A.	264	Алмастьян Р.А.	44
Ivanov S.P.	162	Андреева А.Ю.	45
Kolodina A.A.	264	Андрейченко Е.О.	47, 48
Komolkin A.V.	136	Антина Е.В.	228
Konkina I.G.	162	Артёменко В.О.	32
Kozlov V.N.	162	Артюшкина Ю.М.	13, 21, 23
Lobov A.N.	162	Ахмедов И.Р.	340
Makarova N.I.	264	Ахмедова Н.Н.	272
Metelitsa A.V.	264	Багиров Р.М.	51
Milenkovic M.	78	Багирова О.Ш.	51
Minkin V.I.	264	Бажина Е.С.	53, 55
Murinov Yu.I.	162	Байбикова А.Р.	29, 31
Nikolaevskiy S.A.	264	Бакланова Я.В.	57, 59
Poler J.C.	306	Бауков Ю.И.	218
Qu Y.	49	Белдовская А.Д.	25, 27, 98
Sayarin Yu.A.	264	Белецкая Е.А.	61, 253
Selimovic E.	136	Белобелецкая М.В.	63, 287
Shitikova O.V.	162	Белов П.П.	234
Soldatovic T.	136	Беляев А.В.	91
Stabnikov P.A.	49	Бережной Ю.М.	194
Тупаева И.О.	264	Берёзин А.С.	65, 100, 276
Wart M.D.	239	Берестнева Ю.В.	67, 142, 257
Weinstein J.A.	239	Берестова Т.В.	69
Абраменко В.Л.	268	Беспалов А.В.	151
Абубикерова Ю.Р.	251	Бичеров А.В.	76, 92
Аветисов И.Х.	40	Бобкова Е.Ю.	331
Аветисов Р.И.	40	Бовкунова А.А.	53
Аккузина А.А.	40	Богomyakov A.C.	316
Александров Г.Г.	55, 108	Бойко М.В.	245
Алексеев В.Г.	42	Бойко Т.Г.	245
		Борисенко А.В.	70

Борисенко Н.И.	72, 74	Викрищук Н.И.	25, 27, 98
Борисенко С.Н.	72, 74	Виноградова К.А.	65, 100, 102
Борисова Н.Е.	292	Вишневский В.Ю.	67, 257
Бородкин Г.С.	76, 77, 92	Власенко В.В.	246
Бородкин С.А.	78, 246	Власенко В.Г.	85, 87, 104, 106, 108, 123, 164, 198, 241, 270, 294
Бородкина И.Г.	76, 77, 92	Вовкотруб Э.Г.	259
Брага Е.В.	79, 329	Вовна В.И.	70, 110, 131, 192, 207, 304, 333, 339
Брень В.А.	134	Войташ А.А.	67
Брылев К.А.	266	Волова Ю.В.	295
Брылева Ю.А.	239	Вологжанина А.В.	317
Бугаева А.Ф.	72, 74	Волошин Н.А.	278
Бузлуков А.Л.	59	Воробьева С.Н.	91
Бузько В.Ю.	81, 342, 343	Воронов В.К.	9
Буквецкий Б.В.	19	Воронцова Е.В.	140
Буков Н.Н.	6, 158, 236	Воротников Ю.А.	266
Буланов А.О.	83	Вызулин С.А.	343
Бурдуков А.Б.	84, 96, 138	Гавриков А.В.	89, 143, 316
Бурлов А.С.	76, 77, 85, 87, 92, 104, 108, 164	Гаврилкин С.Ю.	316
Буров О.Н.	21, 23	Гайфуллина Р.И.	114
Бушуев М.Б.	65, 100, 102, 312	Галкина А.Г.	245
Быстров С.С.	38	Галяметдинов Ю.Г.	114, 156, 180, 221
Ванников А.В.	85, 87	Гаппаров Д.	275
Варагсина Е.А.	53	Гарновский Д.А.	87, 106, 108
Василевская Л.Н.	331	Гасанова Н.С.	147
Васильев П.Н.	89	Гатиллов Ю.В.	102
Васильева В.С.	331	Гельфанд Н.А.	304
Васильченко Д.Б.	91, 203, 335	Гимазетдинова Г.Ш.	116
Васильченко И.С.	76, 77, 92	Глебов Е.М.	117, 203, 335
Вашурин А.С.	93	Глинкова А.И.	42
Вдовиченко А.Н.	67, 257	Гожикова И.О.	119
Вердизаде Н.А.	147, 168, 170	Голубева Н.Д.	310
Вершинин А.О.	94, 230		
Вершинин М.А.	96, 138		
Ветрова Е.В.	72, 74		

Голубчиков О.А.	93	Егорова М.И.	137
Горбунова М.О.	249, 251	Езерницкая М.Г.	154, 295
Горбунова Ю.Е.	160, 268	Ектова Е.О.	47
Горохов Р.В.	44,158	Ельцов И.В.	96, 138
Гофуров А.	275	Еременко И.Л.	53, 55, 316
Гребенюк С.А.	142, 257	Еремина Ю.А.	140
Грицун Д.В.	236	Ересько А.Б.	142
Громак Н.А.	121	Ерохин А.П.	33
Гуда А.А.	106	Ефимов Н.Н.	53, 55, 89, 143
Гуркова Э.Л.	234	Жиров Д.К.	321, 323
Гусев А.Н.	79, 255	Жихарева П.А.	19
Гусева Г.Б.	228	Журавлев К.П.	145, 317
Даниленко Т.Н.	123, 294	Жураев И.И.	275
Данюшина Г.А.	194	Задесенец А.В.	203, 235
Девтерова Ю.М.	36, 125, 329	Зайченко С.Б.	76, 92
Денисова Т.А.	57, 59	Закарьяева А.Т.	156
Денисова Я.Е.	127	Закирова Р.М.	321, 323
Дергулян П.Д.	194	Залов А.З.	147
Джабраилова Л.Х.	128	Зеленов В.И.	47, 48
Джардималиева Г.И.	310	Зинченко С.Ю.	142
Джужа А.Ю.	223	Знойко С.А.	93
Диваева Л.Н.	164	Зубавичус Я.В.	87, 104, 106, 246, 270
Дмитриев А.В.	85, 87	Зубрицкий М.Ю.	142
Доброхотова Е.В.	297	Иванов А.В. ¹	149
Доброхотова Ж.В.	89, 112	Иванов А.В. ²	292
Дога П.Г.	129	Иванов М.А. ¹	188
Доценко А.А.	131	Иванов М.А. ³	223
Доценко В.В.	11, 12, 121, 127, 135, 141	Иванова А.И.	42
Дробот Т.Б.	44, 133, 158	Иванова Я.О.	151
Дубоносов А.Д.	134	Ивлев В.А.	297
Дугин С.Н.	234	Идиятуллин З.Ш.	280
Душенко Г.А.	7, 13, 15, 21, 23, 25, 27	Ильин М.А.	253
Евмещенко Т.Ю.	135	Ильичёва Т.Н.	174
Евстифеев И.С.	316	Илюхин А.Б.	89, 112, 143, 316
Егоров А.В.	137	Казоян Е.А.	263

Казьмина М.А.	303	Костырина Т.В.	7
Какагасанов М.Г.	340	Кощиенко Ю.В.	85, 108, 164
Каликинцев Д.А.	343	Крапивин Г.Д.	11
Калинкин А.В.	312	Кривопапов В.П.	65, 100, 102
Калиновская И.В.	19	Крупин А.С.	114
Капустина А.А.	152, 224	Крючкова Н.А.	166
Каракай Ю.Д.	34	Ксенофонов М.А.	331
Карякин М.Е.	156	Кудрев А.Г.	223
Кашаев Д.В.	342	Кудряшова В.А.	145, 317
Келбышева Е.С.	154, 295	Кужаров А.А.	194
Кираев С.Р.	55	Кузнецова М.Г.	234
Кириллов К.А.	36	Кузнецова С.Л.	158
Кисин А.В.	234	Кузьменко Т.А.	164
Кискин М.А.	53	Кузьмин В.Е.	325
Клячина М.В.	172	Кузьмин И.А.	93
Князев А.А.	114, 156, 180, 221	Кулиев К.А.	168, 170
Ковалев В.В.	160	Култышкина Е.К.	297
Ковалева Ю.С.	195	Кулясов А.Н.	172
Коваль Т.В.	158	Купряков А.С.	100, 239
Козаков А.Т.	164	Куратьева Н.В.	276
Козинкин А.В.	159, 198, 241	Кучер А.А.	129
Козлова Н.Н.	40	Кушхов Х.Б.	342
Козюхин С.А.	160	Лаврик Н.Н.	174, 176
Кокунов Ю.В.	160	Лаврухина С.А.	178, 196
Колоколов Ф.А.	7, 15, 23, 33, 121, 152, 172, 224	Лапаев Д.В.	180, 221
Комиссаров А.А.	161	Ларионов С.В.	239
Коренев С.В.	91	Лебедев В.Е.	182
Коркишко И.С.	226	Левашов А.С.	44
Корлюков А.А.	325	Левченков С.И.	85, 104, 108, 182, 190, 200, 232, 306, 337
Корольков И.В.	102	Лекарь А.В.	74
Коротеев П.С.	143	Лекомцев А.С.	184
Короченцев В.В.	207, 333	Лидер Е.В.	140, 186, 276
Коршунова Е.В.	104	Лифинцева Т.В.	104
Костин Г.А.	209	Лобков В.С.	180, 221
		Лойм Н.М.	154, 295

Лосева О.В.	149, 188	Мирочник А.Г.	19, 237, 304, 314
Лукина Д.Ю.	127	Мирошниченко Е.Л.	343
Луков В.В.	190, 232, 246, 337	Михайленко Е.В.	207
Лыпенко Д.А.	85, 87	Михайлов А.А.	61, 209
Львов И.Б.	192	Михайлов И.Е.	7, 13, 15, 21, 23, 25, 27, 98
Любченко С.Н.	194, 195	Михайлова О.И.	13, 15, 21, 23
Магомадова М.А.	172	Морозов А.Н.	200, 306
Мазалов Л.Н.	178, 196, 312	Морозов М.Г.	210, 212, 214, 216
Макарова Н.И.	85, 108	Москвич А.В.	34
Максименко Е.В.	74	Муратов А.В.	142
Максимова А.В.	198	Мустафин А.Г.	69
Максимова Л.Г.	57	Мутузова М.Х.	128
Мальцев Е.И.	85, 87	Нагимов Р.Н.	116
Маркарян Ш.А.	78, 263	Надолинный В.А.	65, 209
Мартыненко И.О.	36	Назаренко М.А.	29, 30, 31, 32, 33, 34
Марусич М.П.	200	Наумов Д.Ю.	100
Матвеев В.В.	201	Негребецкий В.В.	218
Матвеева Д.И.	142	Нетреба Е.Е.	219
Матвеева С.Г.	117, 203	Никифоров В.Г.	180, 221
Махиня А.Н.	61, 140, 205, 253	Никифорова К.В.	223
Мачуха А.А.	12	Никогосов М.В.	245
Мащенко С.А.	104	Николаев А.А.	152, 224
Маякова М.Н.	42	Николаенкова Е.Б.	65, 100, 102
Медведева Н.И.	59	Никольский А.В.	164
Медведько А.В.	53	Нитута А.Н.	226
Медков М.А.	63	Новоторцев В.М.	112, 143
Мельников А.А.	117, 335	Нуранеева Е.Н.	228
Метелица А.В.	278	Огниченко Л.Н.	325
Метелица Е.А.	251	Островская Л.Е.	331
Метелица И.А.	249, 251	Осьмушко И.С.	304, 339
Мешкова С.Б.	129	Офлиди О.И.	29, 30, 31, 32, 33, 34, 152, 224
Минин В.В.	17, 55, 89, 308	Павленко О.Ю.	291
Минкин В.И.	13, 15, 21, 25, 278, 283		
Мионов Ю.В.	248		

Павлищук А.В.	308	Речицкая Е.Д.	61, 253
Падун О.М.	257	Рогозина М.В.	117
Пайвин А.С.	94, 230	Родина Т.А.	149, 187
Панков И.В.	190, 232	Родникова М.Н.	280
Панюшкин В.Т.	4	Ростовцева И.А.	278
Пасько В.И.	234	Рудницкая О.В.	297
Певзнер Н.С.	329	Рюш И.О.	255
Первухин В.В.	209	Рябова М.Ю.	343
Первухина Н.В.	100	Рясенский С.С.	42
Петров В.Г.	321, 323	Савина А.А.	59
Петров Н.Н.	236	Савоськин М.В.	67, 257
Петросянц С.П.	112	Салюлев А.Б.	259
Петроченкова Н.В.	19, 237	Самойлов И.С.	
Пирогов М.Н.	236	Саркисян А.Р.	263
Плюснин В.Ф.	100, 239, 243, 335	Свеженцева Е.В.	266
Погребных С.Н.	289	Седакова Т.В.	19
Подсухина С.С.	241	Сейфуллина И.И.	270, 325
Подшибякин В.А.	134	Семенов В.Н.	226
Подъячев С.Н.	116	Семушкина Г.И.	178
Поздняков И.П.	117, 243	Сергеев Н.М.	35
Полякова И.Н.	267	Сергиенко В.С.	267, 268
Пономаренко А.Г.	245	Сидоров А.А.	55
Попов Л.Д.	25, 27, 78, 98, 182, 190, 232, 246, 306	Сизов В.В.	223
Потапов А.М.	230	Сироткин Д.А.	280
Потапов А.С.	276	Скороход Л.С.	270
Пронин А.С.	248	Скуднев В.Ю.	343
Пуля А.В.	270	Сманова З.А.	272, 273, 275
Ракша Е.В.	67, 142, 257	Смирнова К.С.	276
Распопова Е.А.	200, 249, 251, 306	Смоленцев А.И.	248
Рахманова М.И.	100	Соколов М.Е.	36, 81, 125, 329
Ребенок О.В.	226	Соловьёва Е.В.	278
Ревинский Ю.В.	21, 23, 25, 98	Солоница И.А.	280
Репина И.Н.	36, 125	Сомов Н.В.	219, 321, 323
		Стариков А.Г.	106, 282
		Старикова А.А.	283

Стеблевская Н.И.	63, 285, 287	Фомина И.Г.	316
Стрелков В.Д.	289, 291	Хизриева С.С.	74
Стрелкова Т.В.	154, 295	Хохряков А.А.	94, 230
Строженко П.А.	234	Хребтов А.А.	314
Судакова С.Н.	116	Хрипунов С.В.	67
Сумянова Ц.Б.	292	Хрусталёв В.Н.	87, 104
Суражская М.Д.	267	Хурсан С.Л.	69
Сухих Т.С.	45, 65	Царюк В.И.	145, 317
Татевосян М.М.	123, 294	Цатурян А.А.	78, 119, 232, 246, 319
Телегина Л.Н.	154, 295	Чаусов Ф.Ф.	321, 323
Терёшина Т.А.	297	Черепова Ю.А.	93
Титова Ю.Ю.	299, 301	Чернова А.А.	93
Тихомирова К.С.	134, 303	Черныш Ю.Е.	210, 212, 214, 216
Тихонов С.А.	70, 110, 192, 261, 304	Чернышев А.В.	278
Ткачев С.В.	91	Чернышев Ю.С.	38
Ткачева Ю.О.	200, 306	Четверикова В.А.	182
Толпыгин И.Е.	303	Чижик В.И.	38, 137
Торгов В.Г.	178, 196	Чуйко Г.Ю.	342
Третьякова Г.О.	19, 314	Чураков А.В.	268
Тригуб А.Л.	104, 270	Шамрай И.И.	343
Трифонов А.В.	314	Шамсутдинова М.Х.	128
Туаева С.Э.	29, 31	Шамсутдинова Н.А.	116
Туполова Ю.П.	83, 119, 182, 190, 232, 246	Шапиева Х.К.	172
Турабова Г.А.	51	Швырков Е.Е.	38
Тышенко Е.Т.	48	Шевень Д.Г.	209
Уголкова Е.А.	17, 308	Шевченко А.А.	32
Украинец И.К.	11	Шевченко Д.А.	47
Ураев А.И.	87, 108	Шевченко И.В.	245
Усманова Х.У.	272, 273	Шепеленко Е.Н.	134
Уфлянд И.Е.	310	Шепеленко К.Е.	278
Федоренко А.Д.	178, 196, 312	Шерин П.С.	243
Федоренко Е.В.	19, 304, 314	Шершнева В.А.	310
Федорович А.И.	36	Шестопалов М.А.	266
Федунов Р.Г.	117	Ширяева Т.А.	245
Филиппова А.А.	93	Шишка В.Г.	194

Шишов А.С.	19
Шматкова Н.В.	325
Шмидт Ф.К.	299, 301
Шорсткий И.А.	327
Шумилова М.А.	321, 323
Шульгин В.Ф.	329
Шундалов М.Б.	331
Шурыгин А.В.	333
Шухина К.Л.	221
Шушаков А.А.	335
Щагинян Г.А.	263
Щербаков И.Н.	78, 83, 119, 182, 190, 232, 246, 263, 306, 319, 337
Юданов В.В.	117
Якушев И.А.	316
Янгибаев А.Э.	272
Яшин В.А.	339

¹*ИГиП ДВО РАН*

²*МГУ*

³*СПбГУ*

СПЕКТРОСКОПИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XIV Международная конференция
24–30 сентября 2017 г., г. Туапсе

Дизайн и компьютерная верстка
А.А. Николаев, А.А. Капустина

Кубанский государственный университет
350040 г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149

Подписано в печать 30.08.2017 Формат 60x84 1/16.
Бумага офсетная. Печать лазерная.
Тираж 200 экз. Заказ №

Отпечатано в типографии ООО «ПринтТерра»
г. Краснодар, ул. Гоголя, 46
тел.: (861)259-22-07, 279-74-47