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

СПЕКТРОСКОПИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Школа молодых ученых по современным физико-химическим методам в координационной химии

Тезисы докладов
XV Международной конференции
г. Туапсе, 30 сентября – 6 октября 2018 г.

Краснодар
2018

УДК 535.33:543.4
ББК 22.344
С 714

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

С 714 Спектроскопия координационных соединений: тез. докл. XV Международной конференции. – Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2018. – 336 с. – 300 экз.

Настоящее издание содержит тезисы докладов XV Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений» и школу молодых ученых по современным физико-химическим методам в координационной химии, посвященных актуальным проблемам развития спектроскопических методов исследования координационных соединений. Изложены результаты спектроскопических исследований процессов комплексообразования в растворе, вопросы строения и свойств комплексных соединений, а также 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.

Конференция проводится при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проекты № 18-03-20044-Г и №18-33-10021-иол_Г

УДК 535.33:543.4
ББК 22.344

ISBN

©Кубанский государственный университет, 2018

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ XV МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «СПЕКТРОСКОПИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ»

В.Т. Панюшкин	***председатель***, д-р хим. наук, КубГУ (Краснодар)
Н.Н. Буков	***зам. председателя***, д-р хим. наук, КубГУ (Краснодар)
В.А. Волынкин	***ученый секретарь***, канд. хим. наук, КубГУ (Краснодар)
G. Jonusauskas	Cand. Sci. (Phys.-Math.), Bordeaux University (Talence)
B.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)
Ф.А. Колоколов	канд. хим. наук, КубГУ (Краснодар)
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.А. Волынкин	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)
Ю.Д. Девтерова	аспирант, КубГУ (Краснодар)
А.А. Капустина	студент, КубГУ (Краснодар)
Д.А. Линдт	студент, КубГУ (Краснодар)
М.В. Папежук	студент, КубГУ (Краснодар)

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В.Т. Панюшкин

Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

panyushkin@chem.kubsu.ru

В докладе рассмотрены некоторые направления исследований в НОЦ «ДССН» ЦКП Кубанского государственного университета за период 2008–2018 гг.

Изучены наночастицы металлов, стабилизированные в различных полимерных матрицах, которые являются весьма перспективными для применения в различных областях науки и технике, так как позволяют объединять уникальные свойства наночастиц металлов с пластичностью, эластичностью, прочностью и другими важными свойствами полимеров.

Наночастицы металла можно представить в виде металлического ядра, окруженного оболочкой окисленных форм металла, отличающихся по своим магнитным характеристикам от ядра частицы. Исходя из этого можно предположить что, магнитные свойства полимерного материала будут зависеть от химической природы оболочки, а также количественного соотношения «ядро-оболочка» в наночастице. В зависимости от условий синтеза (растворитель, стабилизирующие матрицы) оболочка ядра наночастицы может представлять собой оксиды, карбиды, нитриды и другие соединения. Термолизом $Co_2(CO)_8$ были получены серии магнитных кобальт-содержащих нанокомпозитных полимеров на основе сополимеров акриловой кислоты (АК) с этилметакрилатом (ЭМА). Исследование эффективной намагниченности тонкопленочных образцов нанокомпозитов методом ФМР показало, что при прочих равных условиях синтеза образцов их эффективная намагниченность существенно меняется от количества карбоксильных групп в цепи полимера, а также от количества вводимого при синтезе $Co_2(CO)_8$.

Рентгеновской спектроскопией поглощения (НИЦ «Курчатовский институт», Москва) показано, что:

- в образцах присутствуют наноразмерные частицы кобальта;

- взаимодействие наночастиц кобальта с полимерной матрицей осуществляется с образованием Co…C(полимер) химических связей;

- длины связей Co…O для металлополимерных образцов меньше, чем в кристаллическом оксиде CoO.

По данным просвечивающей электронной микроскопии средний размер наночастиц в образце составляет 5–9 нм; при плавлении нанокомпозитных материалов размер частиц возрастает до 40–200 нм, при этом магнитные свойства пропадают. Концентрация наночастиц кобальта влияет на магнитные свойства кобальта; из зависимости эффективной намагниченности от массовой доли кобальта обнаружен переход магнитной структуры из суперпарамагнитного состояния в ферромагнитное.

Методом электронной спектроскопии изучен процесс комплексообразования Co^{2+} и Ni^{2+} с бифильными β-дикетонами. Доказано, что комплексообразование в пленках Ленгмюра приводит к образованию кристаллов комплексных соединений размером порядка 10–20 нм, равномерно рассредоточенных по площади подложки. Молекулярные пленки содержат 2D-упорядоченные ансамбли наночастиц, обладающие магнитными свойствами, и могут использоваться в разработке систем магнитной записи информации высокой плотности, а также магнитных сенсоров.

Формирование и изучение монослоев и пленок Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) на основе комплексных соединений лантаноидов осуществлялось с практической целью – получение материалов для светоизлучающих диодов. Использовались спейсированные координационные соединения на основе ацилгидразонов. Наибольшая интенсивность люминесценции ПЛБ при прочих равных условиях их получения наблюдается у анионных комплексных соединений, что позволяет предположить возможное использование молекулярных ансамблей ЛБ в качестве тонкопленочных светоизлучающих материалов.

ПОЛИОКСОВОЛЬФРАМАТ-АНИОНЫ И ИХ СОЛИ

В.Т. Панюшкин[1], Е.Ю. Пойманова[2]

[1]Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

[2]Донецкий национальный университет, г. Донецк

panyushkin@chem.kubsu.ru

Изучены состав, строение и свойства новых изополивольфрамат-анионов (ИПВА) с катионами $[(C_4H_9)_4N^+]$, Ba^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, выделенных из водно-органических растворов.

Состав, строение и свойства ИПВА изучены методами элементного анализа, ИК- и рамановской спектроскопии, электронной спектроскопии поглощения в УФ- и видимой областях, термогравиметрии, сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазовым и рентгеноструктурным методами анализа.

Установлено различное влияние органического и неорганического катиона на комплексообразование ИПВА из водно-органических растворов, которое проявляется в том, что органический катион осаждает индивидуальными только декавольфраматы, а используя неорганические катионы, можно также выделять гидраты гептавольфраматов, гидрогептавольфраматов, паравольфраматов Б с соответствующими катионами.

Синтезированы и структурно охарактеризованы кристаллические декавольфраматы $[Ni(C_2H_6SO)_5(H_2O)]_2[W_{10}O_{32}]$, $[Co(C_3H_7NO)_5]_2[W_{10}O_{32}]$, $[Ba(H_2O)_2(C_3H_7NO)_3]_2[W_{10}O_{32}]\cdot(C_3H_7NO)_2$. Методом ДТА изучена термическая устойчивость солей и показано, что окончательными продуктами термолиза являются WO_3 и MWO_4 (M = Ba, Co). Сканирующей электронной микроскопией показано, что поверхность солей декавольфраматов после перетирания построена из сферических зерен, размер которых находится в пределах 200–400 нм.

АМБИДЕНТАТНОСТЬ ПРИРОДНЫХ α-АМИНОКИСЛОТ

Н.Н. Буков

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

Понятие амбидентатности полидентатных лигандов подразумевает наличие в составе молекулы нескольких донорных групп, различно связывающихся с ионом металла-комплексообразователя [1]. В простейшем случае бидентатного лиганда это может быть реализовано тремя структурами: либо образованием аддуктов за счет монодентатной координации через одну из донорных групп, либо образованием хелатного комплекса за счет одновременной координации обеих донорных групп. Для полидентатных (более трех донорных групп) лигандов таких структур может быть значительно больше. Возможность реализации одной из них определяется такими факторами, как условия среды и кислотно-основные свойства иона металла и гетероатома донорной группы лиганда 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.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ВКЛЮЧЕНИЯ В СИСТЕМАХ Ln – АМИНОКИСЛОТА - β-ЦИКЛОДЕКСТРИН

В.А. Волынкин, К.В. Золаева, Е.В. Бирюлина
Кубанский государственный университет, Краснодар
e-mail: vva@chem.kubsu.ru

Являясь структурными элементами белков, природные аминокислоты часто рассматриваются как «идеальные» лиганды для исследования процессов комплексообразования «металлов жизни» с белковыми молекулами. Подобные системы встречаются в живых организмах, также могут быть использованы в качестве модели взаимодействия металлов с пептидами и белками [1].

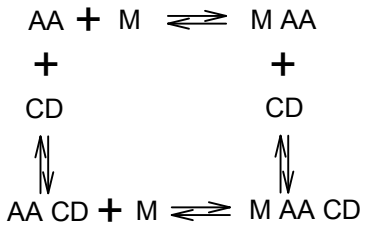
Использование комплексов включения на основе ЦД дает возможность построения систем доставки препаратов в организм, кардинально меняет физико-химические и фармакологические свойства исходных препаратов. Наиболее устойчивые комплексы с β-ЦД образуют триптофан и фенилаланин [2].

Менее известна способность циклодекстринов образовывать комплексы с ионами металлов. Например, в зависимости от условий β-циклодекстрин может образовывать различные комплексы с медью, с лантаноидами циклодекстрин действует как краун-эфир, у которого атомы кислорода со стороны узкой части тора выступают в качестве доноров электронной плотности.

Данные по исследованию тройных систем с участием циклодекстрина и ионов металлов в литературе немногочисленны, хотя представляют значительный интерес, как с теоретической, так и с практической точки зрения. Факт образования подобных структур упоминается главным образом в работах по разделению энантиометров с помощью капиллярного электрофореза [3].

Нами исследовано взаимодействие в водном растворе в системах Eu – Tri – β-CD и Pr – Tri – β-CD методами ЯМР спектроскопии в зависимости от pH раствора и концентрации иона РЗЭ. В тройных системах можно предположить наличие

следующих равновесий (АА – аминокислота, М – ион металла, CD - β-циклодекстрин):



Характер изменения химических сдвигов протонов позволяет предположить следующий механизм равновесий. При недостатке иона металла образуются комплексные соединения с соотношением металл / аминокислота 1:2, причем аминокислота не покидает полость циклодекстрина, а координирует с металлом за счет карбоксильной группы, которая находится за пределами полости.

При постепенном увеличении концентрации иона металла в системе могут образовываться комплексные соединения с соотношением металл / аминокислота 1:1. Для комплексов 1:1 равновесие может смещаться в сторону образования бинарных комплексов, однако монотонный характер изменения химических сдвигов остальных протонов вместе с данными ROESY не дает основания утверждать, что комплексообразование аминокислоты с РЗЭ существенно подавляет образование комплексов включения аминокислоты с циклодекстрином.

1. Болотин С.Н., Буков Н.Н., Волынкин В.А., Панюшкин В.Т. Координационная химия природных аминокислот. – М.: Издательство URSS, 2008. – 251с.

2. Kahle C., Holzgrabe U. Determination of Binding Constants of Cyclodextrin Inclusion Complexes With Amino Acids and Dipeptides by Potentiometric Titration // Chirality. 2004., V. 16., P. 509–515.

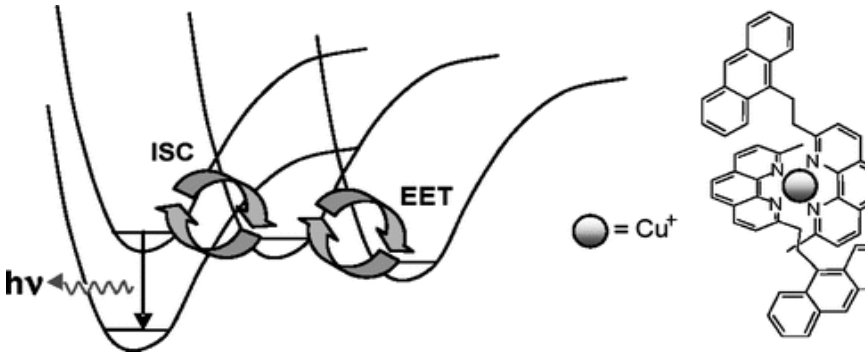
3. Svobodová J., Dubsky P., Tesarová E., Benes M., Gas B. Methods for determination of all binding parameters in systems with simultaneous borate and cyclodextrin complexation // Journal of Chromatography A. 2011., V. 1218., P. 7211–7218.

ENERGY STORAGE IN MOLECULAR SYSTEMS

G. Jonusauskas
Bordeaux University, Talence, France
gediminas.jonusauskas@u-bordeaux.fr

The efficient use of energy following light absorption is of extreme importance in natural photosynthetic assemblies as well as in artificial systems. Small supramolecular systems have been used successfully to absorb light energy and transfer it to a specific site, while reversible energy transfer processes in polypyridine complexes with transition metals have been reported to temporarily stock energy and prolong excited-state lifetimes.

Here we report the unique excited-state equilibration between three different excited states in a structurally simple bichromophoric copper(I)-phenanthroline complex coupled through a short spacer with an auxiliary anthracene chromophore acting as an energy reservoir [1] (figure).



Equilibration between excited states
in Cu(I)-phenanthroline – anthracene system

The unprecedented increasing of luminescence lifetimes in ruthenium(II) complexes based on tridentate polypyridine ligands linked to anthracene chromophore [2] and emissive cyclometallated iridium(III) centre connected to pyrene [3] already used as a sensor for molecular oxygen [4] will be also presented. Not only the organic chromophores could be the emissive units in reversible energy transfer systems, but recently demonstrated spectacular modification of the CdSe quantum dot emission lifetime are also in the scope of our

research [5]. Finally, our new research on the diffusion controlled excited-state equilibration of triplet energies between ruthenium(II) tris-bipyridine complex and freely moving pyrene in molecular machines (rotaxanes) will be discussed in this report.

1. Leydet Y. et al. Equilibration between three different excited states in a bichromophoric copper(I) polypyridine complex // Journal of the American chemical society. 2007., V. 129., P. 8688.

2. Ragazzon G. et al. Ruthenium(II) complexes based on tridentate polypyridine ligands that feature long-lived room-temperature luminescence // Chemical communications. 2013., V. 49., P. 9110.

3. Denisov S.A. et al. Direct observation of reversible electronic energy transfer involving an iridium centre // Inorganic Chemistry. 2014., V. 53., P. 2677.

4. Medina-Rodriguez S. et al. High performance optical oxygen sensors based on nanostructured films incorporating bichromophoric iridium complexes exhibiting interchromophore energy shuttling // Analyst. 2016., V. 141., P. 3090.

5. La Rosa M. et al. Designed long lived emission from CdSe quantum dots by reversible electronic energy transfer with a surface bound chromophore // Angewandte chemie international edition. 2018., V. 57., P. 3104.

НОВЫЙ КЛАСС 2D-МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

В.К. Воронов

Иркутский национальный исследовательский технический университет, г. Иркутск, Россия

voronov@istu.edu.ru

Вскоре после открытия в 1985 году фуллеренов были получены неорганические слоистые структуры дихалькогенидов переходных металлов, которые также имели фуллереноподобную структуру. После получения и изучения материалов на основе углеродных нанотрубок были открыты и исследованы их неорганические аналоги: MoS_2 и WS_2. Публикация в 2004 году работы К.С. Новоселова с соавторами стимулировала внимание исследователей к изучению квазидвумерных (2D) материалов. Среди них именно 2D-материалы на основе дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ) являются на сегодня наиболее перспективными полупроводниковыми материалами для наноэлектроники, оптики и спинтроники благодаря своим необычным электронным и оптическим свойствам.

Дихалькогениды MoS_2 и WS_2 в небольших количествах встречаются в земной коре, а в 2016 году был обнаружен новый минерал, напоминающий свиток, скрученный из листа сульфидов молибдена, свинца, ванадия и сурьмы. Многие трехмерные (3D) дихалькогениды переходных металлов были получены еще в 1960-х годах и благодаря своим электронным свойствам уже тогда привлекли интерес исследователей. Синтез двумерных материалов начался в первом десятилетии двадцать первого века; на данный момент (2018 год) из семейства дихалькогенидов их получено более сорока. Пока еще не полностью исследованы дихалькогениды с теллуром, таллием и ниобием по причине дороговизны последних.

Поскольку графен не имеет запрещенной зоны, его применение в электронике и оптике ограничено. На начало 2018 года наиболее перспективными считаются полупроводниковые MX_2-соединения переходных металлов (M) VI группы (например, W, Mo) с серой (S)

и селеном (Se), но самым исследованным является MoS_2. Эти материалы относительно недороги. Они проявляют также специфические оптические свойства: в них возможны оптические переходы с изменением спина электронов. Поэтому сейчас является целесообразным поиск 2D-материалов нового состава, которые могут стать основой для следующего поколения наноустройств в различных областях помимо электроники. Некоторые из ДПМ (MX_2, M = Nb, Ti, Ta, Mo; X = Se, S) обладают свойствами сверхпроводимости.

Последние пять – шесть лет особый интерес вызывают гетероструктуры на основе MoS_2. Разработано множество разнообразных способов его получения. Другим многообещающим соединением является $MoSe_2$, который обладает меньшей запрещенной зоной, но большей подвижностью носителей заряда, а также большей стабильностью, чем MoS_2. Это делает $MoSe_2$ более привлекательным для массового производства наноустройств. Существуют и другие применения дихалькогенидов переходных металлов. В частности, MoS_2 с момента открытия в 1960 году до настоящего времени используется как сухой лубрикант и термоэлектрический материал. Он входит в состав многих промышленных смазок с рабочей температурой от -185 ºС до 500ºС, что позволяет планировать использование таких 2D-структур для аналогичных целей, но в наноразмерных системах. Здесь следует упомянуть класс материалов – монохалькогенидов переходных металлов, отличающихся от ДПМ только стехиометрическим соотношением металла и халькогена. Их трехмерные кристаллы также известны уже давно, а двумерные образцы были получены в 2012–2015 годах. Монохалькогениды переходных металлов обладают сегнетоэлектрическими свойствами и сегнетоэластичностью, что позволяет говорить об их применении в устройствах памяти и сверхбыстрых нанотранзисторах. Они могут быть также использованы в наноэлектронике и нанооптике.

1. Чернозатонский Л.А., Артюх А.А. Квазидвумерные дихалькогениды переходных металлов: структура, синтез, свойства и применение // Успехи физических наук. 2018., Т. 188., № 1., С. 3–30.

ЯМР ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ ПАРАМАГНИТНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В.К. Воронов

Иркутский национальный исследовательский технический университет, г. Иркутск, Россия

voronov@istu.edu.ru

Специфика явления ЯМР в парамагнитных системах определяется характером сверхтонкого взаимодействия между неспаренными электронами и резонирующими ядрами, которое приводит к уширению, а также к сдвигам (контактным и псевдоконтактным) резонансных линий. Контактный сдвиг наблюдается в тех случаях, когда вероятность пребывания неспаренного электрона в месте расположения резонирующего ядра отлична от нуля. Следовательно, эти сдвиги являются источником информации о характере связи металл – лиганд, а также об электронной структуре лигандов. Псевдоконтактный сдвиг наблюдается в тех случаях, когда диполь-дипольное взаимодействие между магнитными моментами неспаренных электронов и ядер не усредняется до нуля. Псевдоконтактные сдвиги характеризуют пространственную структуру молекулы, что обусловливает их использование при решении различного рода структурных задач.

В лекции будет изложена методика записи спектров ЯМР-образцов, содержащих парамагнитные комплексы, математический аппарат теории, необходимый для анализа экспериментальных результатов. На ряде азот- и кислородсодержащих соединений будут проиллюстрированы современные возможности использования специфики явления ЯМР высокого разрешения в парамагнитных системах для изучения строения и внутримолекулярной динамики координационных соединений.

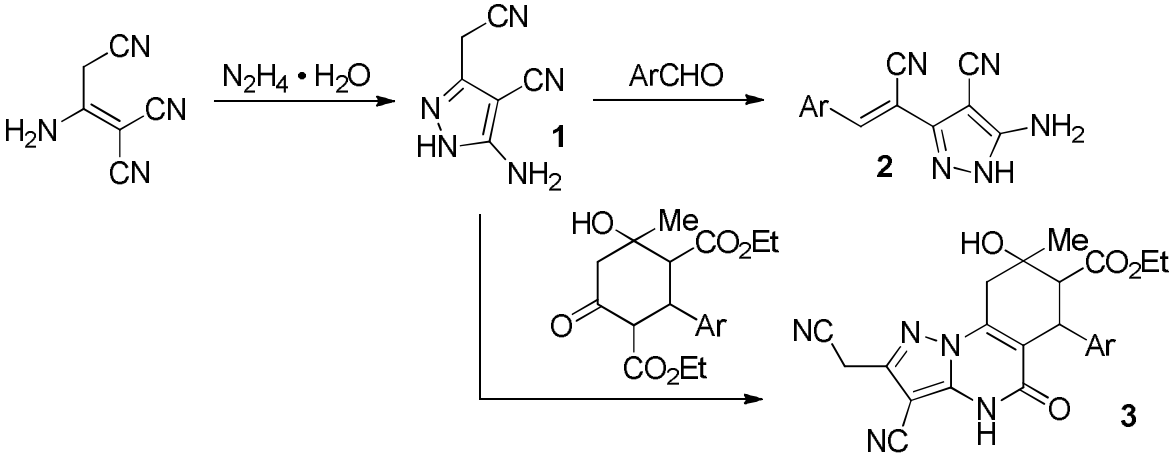
Воронов В.К, Подоплелов А.В. Парамагнитные комплексы в спектроскопии ЯМР высокого разрешения. М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ». 2014., 256 с.

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ГЕТЕРОАТОМНЫХ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ 2-АМИНО-1,1,3-ТРИЦИАНОПРОПЕНА

В.В. Доценко, А.М. Семенова
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
victor_dotsenko_@mail.ru

Аминоазолы способны выступать в качестве лигандов в реакциях комплексообразования с участием катионов различных металлов [1, 2]. В связи с нашим интересом к химии полинитрильных соединений была предпринята попытка получить серию новых соединений аминопиразольного ряда.

Установлено, что продукт реакции димера малононитрила и гидразина, цианометилпиразол **1**, легко конденсируется с альдегидами с образованием 2-амино-5-(α-цианостирил)-пиразолов **2**. Взаимодействие цианометилпиразола **1** с β-циклокетолами ведет к образованию полифункциональных трициклических продуктов **3**. Строение полученных соединений доказано комплексом спектральных методов, включая 2D ЯМР.



1. Pichko V.A., Garnovskii D.A., Burlov A.S., Garnovskii A.D. Quantum-chemical interpretation of regioselective coordination in the series of 2-aminoazole-metal complexes // Russ. Chem. Bull. 1995., V. 44, № 12., P. 2274–2276.

2. Garnovsky D.A., Sadimenko A.P., Osipov O.A., Garnovsky A.D., Antsishkina A.S., Porai-Koshits M.A. Direct evidence of coordination on the endocyclic nitrogen atom in the adducts of 2-aminoazoles and 2-aminoazines with copper(II) acetate // Inorg. Chim. Acta. 1989., V. 160., № 2., P. 177–182.

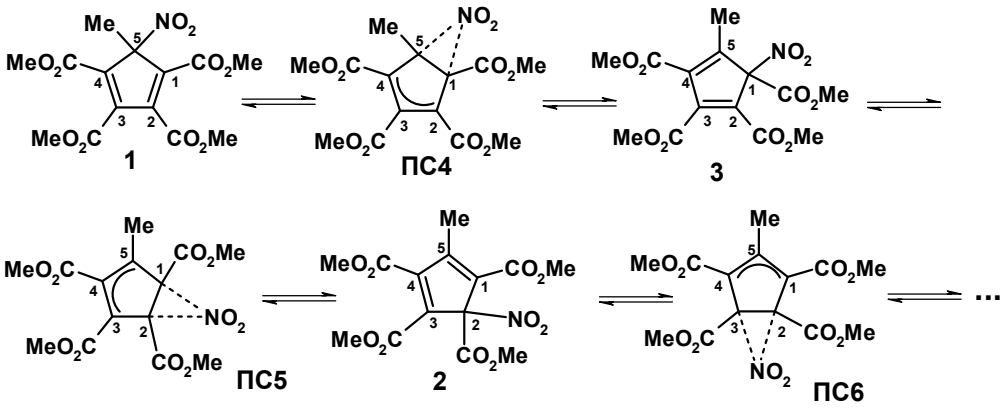
ОБРАТИМЫЕ МИГРАЦИИ НИТРОГРУППЫ В КОЛЬЦЕ МЕТИЛТЕТРАКАРБОМЕТОКСИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

Г.А. Душенко[1], И.Е. Михайлов[1,2], О.И. Михайлова[1], В.И. Минкин[1]

[1]НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия
[2]Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия, mikhail@ipoc.sfedu.ru

Перегруппировки производных N-нитроанилина, катализируемые кислотами, N-нитро-индазолов, триазолов, имидазолов, карбазолов, а также ароматических нитросоединений, включающие необратимые сдвиги нитрогруппы, широко используются в органическом синтезе [1]. Примеры обратимых сдвигов нитрогруппы очень немногочисленны и ограничиваются миграциями в системах замещенных циклопентадиенов и бензенониевых ионов [2]. Изомерные 5-нитро-5-метил-1,2,3,4-тетраметоксикарбонил-циклопентадиен **1** и 5-нитро-2-метил-1,3,4,5-тетраметоксикарбонил-циклопентадиен **2** были получены нами в отношении 0,55:0,45 нитрованием концентрированной HNO_3 в уксусном ангидриде при -50°С соответствующего циклопентадиена и разделены путем низкотемпературной кристаллизации, а их строение доказано методом РСА [2]. Методом ЯМР ^{1}H показано, что изомеры **1** и **2** взаимопревращаются в хлорбензоле при +80 °С, достигая равновесного соотношения **1**:**2** = 0,85:0,15 в течение нескольких минут с активационными барьерами $\Delta G^{\neq}_{25C}$ – 26,5 ккал/моль (**1→2**) и 25,4 ккал/моль (**2→1**). Хотя по данным метода ЯМР ^{1}H взаимопревращение изомеров **1** и **2** реализуется как 1,3-сдвиг нитрогруппы по периметру кольца циклопентадиена, этот процесс может быть результатом последовательных 1,5-сигматропных сдвигов нитрогруппы с промежуточным образованием менее устойчивого изомера – 5-нитро-1-метил-2,3,4,5-тетраметоксикарбонилциклопентадиена **3.** По данным квантово-химических расчетов DFT B3LYP/6-311++G(d,p) в газовой фазе изомеры **1–3** отвечают минимумам на поверхности потенциальной энергии. Изомеры **1** и **2** очень близки по устойчивости

(ΔE_{ZPE} = 1,6 ккал/моль), а изомер **3** менее устойчив, чем **1** на ΔE_{ZPE} = 3,6 ккал/моль.



Вычисленные энергетические барьеры обратимых последовательных 1,5-сигматропных сдвигов нитрогруппы по периметру пятичленного кольца лежат в пределах $\Delta E^{\neq}_{ZPE}$ = 16,1–22,9 ккал/моль. Экспериментальные температурно-зависимые спектры ЯМР ^{1}H нитроциклопентадиенов **1** и **2** отражают суммарный процесс последовательных 1,5-сдвигов нитрогруппы, поэтому разность энергий наиболее устойчивого изомера **1** и наиболее высокоэнергетического ПС **5** соответствует активационному барьеру ступенчатого процесса **1→2** и составляет согласно расчетам в газовой фазе 24,5 ккал/моль. Данные расчетов хорошо согласуются с экспериментом ЯМР ^{1}H для соединений **1** и **2** (**1→2**, $\Delta G^{\neq}_{25C}$(хлорбензол) = 26,5 ккал/моль) и подтверждают механизм 1,5-сигматропных сдвигов нитрогруппы в соответствие с правилами сохранения орбитальной симметрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке ПФИ Президиума РАН I.38 (подпрограмма «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов», проект № АААА-А18-118011290115-6).

1. Williams D.L.H. Rearrangement reactions involving the amino, nitro and nitroso groups in the chemistry of amino, nitroso, nitro and related groups Eds. Patai S. Chichester.: J. Wiley. 1996., P. 857–891.

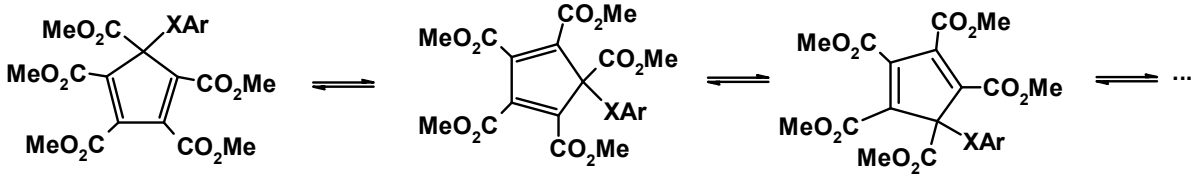
2. Михайлов И.Е., Компан О.Е., Стручков Ю.Т., Минкин В.И., Душенко Г.А., Кленкин А.А., Олехнович Л.П. Обратимые миграции нитрогруппы в циклопентадиеновом кольце // Журнал органической химии. 1987., Т. 23., № 5., С. 1029–1038.

БЫСТРЫЕ КРУГОВЫЕ МИГРАЦИИ АРИЛХАЛЬКОГЕНОГРУПП В КОЛЬЦЕ ПЕНТАМЕТОКСИКАРБОНИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

Г.А. Душенко, И.Е. Михайлов, О.И. Михайлова, Р.М. Миняев, В.И. Минкин

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

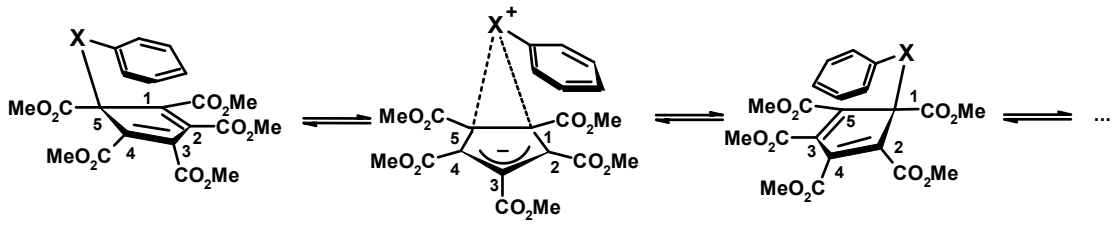
Структурно нежесткие производные циклопентадиенов вследствие быстрых обратимых круговых миграций элементоорганических групп по периметру пятичленного кольца могут рассматриваться как прототипы молекулярных роторных моторов. По данным спектров ДЯМР ^{1}H в 5-арилсульфенил-пентаметоксикарбонилциклопентадиенах **2a–d** быстрые миграции тио групп по периметру кольца циклопентадиена протекают с энергетическими барьерами $\Delta G^{\neq}_{25C}$(хлорбензол) 19,0 ккал/моль, 17,8 ккал/моль, 17,7 ккал/моль, 16,0 ккал/моль соответственно. Спектры ДЯМР ^{1}H 5-арилселено-пентаметоксикарбонилциклопентадиена **3a** указывают на круговые миграции селеногруппы с барьером $\Delta G^{\neq}_{25C}$(хлорбензол) 16,9 ккал/моль. Устойчивости 5-арилтеллуренил-пентаметоксикарбонилциклопентадиенов **4a–c** удалось достичь при введении в *о*-положение фенилтеллуренильного фрагмента электроноакцепторного заместителя (альдегидной или арилальдиминной групп), способного образовывать прочную внутримолекулярную координационную связь Te...Y.



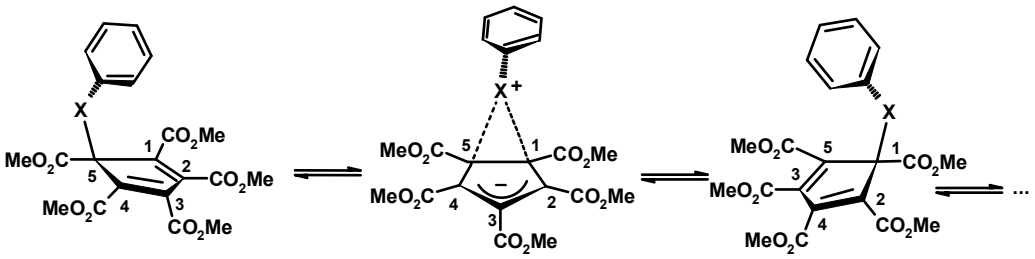
2: X = S, Ar = 2,4-$(O_2N)_2C_6H_3$ (**a**), 4-$(O_2N)C_6H_4$ (**b**), Ph (**c**), 4-$(MeO)C_6H_4$ (**d**);
3: X = Se, Ar = 2,4-$(O_2N)_2C_6H_3$ (**a**);
4: X = Te: Ar = 2-$(CH{=}Y)C_6H_4$, Y = O (**a**), NPh (**b**), NC_6H_4Me-2 (**c**)

Барьер очень быстрых миграций теллуренильной группы в **4a** по данным спектров ДЯМР ^{1}H составляет $\Delta G^{\neq}_{25C}(CDCl_3)$ = 13,4 ккал/моль. Величина барьера миграций

теллуренильных групп в **4b** и **4c** оценена равной 6,0±2,0 ккал/моль. Механизм структурной нежесткости данных соединений на примерах производных $(MeO_2C)_5C_5XPh$ (X = O (**1**), S (**2**), Se (**3**), Te (**4**)) был установлен расчетами DFT B3LYP/6-311++G(d,p) (для теллуро производных – B3LYP/Gen, 6-311++G(d,p)/SDD) в газовой фазе. Структуры **1–4** в *эндо*-конформациях на 0,6 ккал/моль, 0,8 ккал/моль, 1,8 ккал/моль, 2,2 ккал/моль (ΔE_{ZPE}) устойчивей соответствующих структур в *экзо*-конформациях, что связано с вторичным орбитальным взаимодействием π-системы кольца циклопентадиена и фенильного фрагмента.



1–4 *эндо*- ПС **1–4** *эндо*- **1'** *эндо*-



1–4 *экзо*- ПС **1–4** *экзо*- **1'** *экзо*-

Рассчитанные энергетические барьеры 1,5-сигматропных сдвигов арилхалькогено групп ArX- в кольце циклопентадиена в *эндо*-конформациях **1–4** составляют $\Delta E^{\neq}_{ZPE}$ 27,3 ккал/моль (X = O), 14,4 ккал/моль (X = S), 11,0 ккал/моль (X = Se), 8,9 ккал/моль (X = Te), которые на 3,9 ккал/моль, 4,7 ккал/моль, 3,4 ккал/моль, 1.9 ккал/моль ниже соответствующих барьеров в *экзо*-конформациях **1–4**. Рассчитанные величины барьеров находятся в хорошем соответствии с данными ДЯМР. Миграционная способность групп ArX- возрастает с ростом атомного радиуса центрального атома мигранта O<S<Se<Te.

Работа выполнена в рамках реализации Проектной части Госзадания Минобрнауки России (проект № 4.844.2017/4.6).

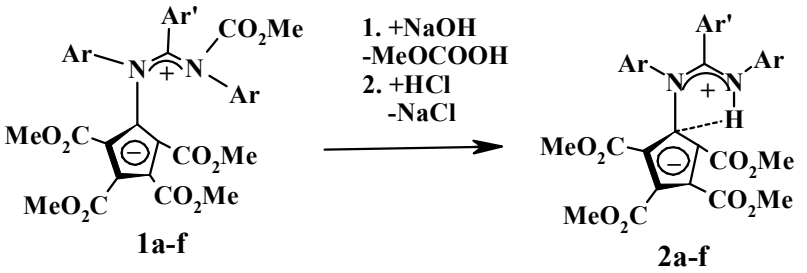
СТРОЕНИЕ АМИДИНИЛТЕТРАМЕТОКСИКАРБОНИЛ-ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ ЛИГАНДНЫХ СИСТЕМ

Г.А. Душенко[1], И.Е. Михайлов[1,2], В.И. Минкин[1]

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

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

Реакция N-метоксикарбонил-N,N'-диарил-α-нафт(бенз)-амидиний-N'-[2,3,4,5-тетра-(метоксикарбонил)циклопентадиен-1-ил]-илидов **1a–f** с NaOH в метаноле приводит к элиминированию N-метоксикарбонильной группы и образованию натриевых солей, последующая обработка которых HCl дает N,N'-диарил-α-нафт(бенз)амидиний-N'-[2,3,4,5-тетра(метоксикарбонил)цикло-пентадиен-1-ил]-илиды **2a–f** – полидентатные хиральные циклопентадиенильные лигандные системы с донорной *N*-амидиновой функцией в боковой цепи.

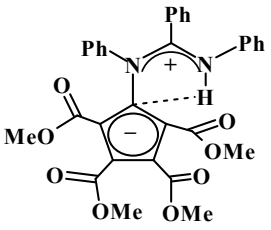
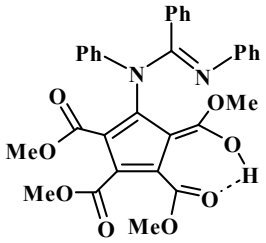
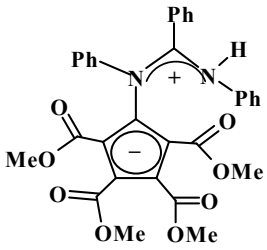
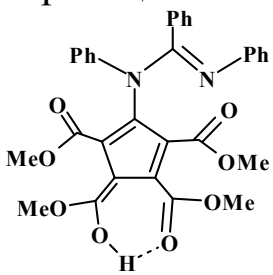


Ar'=1-$C_{10}H_7$, Ar=4-MeC_6H_4 (**a**), 3-MeC_6H_4 (**b**);
Ar=4-MeC_6H_4, Ar'=Ph (**c**), 2-$MeOC_6H_4$(**d**), 2-ClC_6H_4(**e**), 2-BrC_6H_4(**f**)

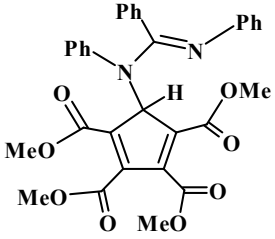
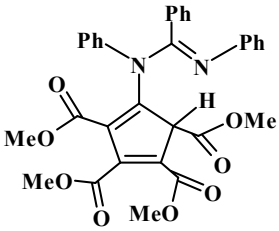
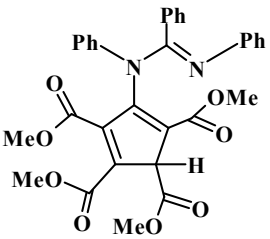
Цвиттерионная структура илидов **2a–f** с локализацией водорода на атоме азота доказана РСА на примерах соединений **2a** и **2c** [1]. Отличительной чертой структуры **2a** является *E*-конфигурация амидиниевого фрагмента и короткое расстояние между атомом H и центром *Cp*-кольца 1,81 Å. При этом плоскость амидиниевого фрагмента практически ортогональна плоскости циклопентадиенового кольца. В молекуле **2a** аксиально асимметричная нафтильная группа выведена из плоскости амидиниевого фрагмента. Следствием этого является хиральность структуры илида **2a**. Напротив, молекула **2c** обладает C_s симметрией. Устойчивость жесткой хиральной структуры лигандных систем с аксиально асимметричными C-Ar'

заместителями в амидиниевом остатке **2a,b,d–f** объясняется высокими энергетическими барьерами: вращения арильных групп вокруг связи C–C амидиниевого фрагмента вокруг связи $C_{Cp\ кольцо}$–N и *E*⇄*Z* изомеризации относительно связи C=N ($\Delta G^{\neq}_{25C}$ > 25 ккал/моль), а также дополнительным взаимодействием атома H при азоте с анионным *Cp*-кольцом.

По данным расчетов DFT B3LYP/6-311++G(d,p) в газовой фазе изомерные амидинилтетраметоксикарбонилциклопентадиены с *Z*-конфигурацией амидиниевого фрагмента **4**, локализацией атома водорода на атомах кислорода метоксикарбонильных групп **3, 5** или на атомах углерода кольца циклопентадиена **6–8** на ΔE_{ZPE} 4,8–15,0 ккал/моль менее устойчивы, чем илиды **2**, что объясняет отсутствие таких изомеров в продуктах реакции.

2, E = 0 **3**, ΔE_{ZPE}=4,8 ккал/моль **4**, ΔE_{ZPE} = 5,8 ккал/моль **5**, ΔE_{ZPE} = 6,7 ккал/моль

6, ΔE_{ZPE} = 15,0 ккал/моль **7**, ΔE_{ZPE} = 11,1 ккал/моль **8**, ΔE_{ZPE} = 9,9 ккал/моль

Работа выполнена при финансовой поддержке ПФИ Президиума РАН I.38 (подпрограмма «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов», проект № АААА-А18-118011290115-6).

1. Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Kompan O.E., Zschunke A., Reck G., Schulz B., Mugge C., Minkin V.I. Synthesis and structure of chiral N,N'-diaryl-α-naphthamidinium-N'-[1,2,3,4-tetra(methoxycarbonyl)cyclopentadien-5-yl] ylides and their metal complexes // Mendeleev commun. 1997., V. 7., № 4., P. 127–129.

СТЕРИЧЕСКИЕ И СТЕРЕОДИНАМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ДИМЕРАХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

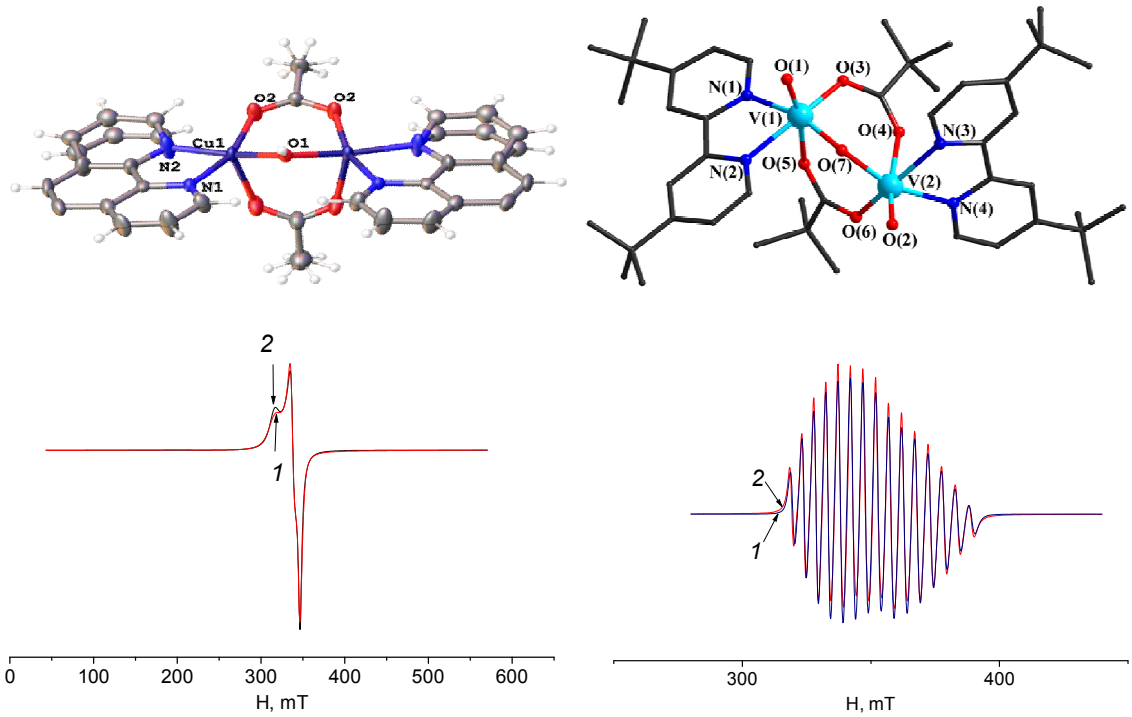
В.В. Минин

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

minin@igic.ras.ru

На примере двух наиболее широко исследуемых переходных металлов – меди(II) и ванадия(IV) иллюстрируются особенности электронного строения комплексов на их основе, определяемые геометрическим строением лигандного окружения. Популярность указанных металлов обусловлена наличием одного неспаренного электрона на орбитали $d_{x^2-y^2}$ в случае меди и d_{xy} в случае ванадила. То есть комплексы этих металлов всегда парамагнитны и низкоспиновы. Явным преимуществом меди является тот факт, что «лепестки» орбитали, на которой локализован неспаренный электрон, направлены на лиганды, и в случае наличия ядерного спина у координированных атомов наблюдается дополнительная сверхтонкая структура (ДСТС). В случае ванадия орбиталь d_{xy} повернута на 45° и ДСТС от лигандов не наблюдается никогда. В спектре ЭПР фталоцианина меди(II), имеющего плоско-квадратное строение, наблюдается ДСТС из 9 линий от магнитного взаимодействия неспаренного электрона с ядерными спинами четырех эквивалентных атомов азота (I_N=1). А в спектре ЭПР $Cu(dipy)_3$ (где dipy – дипиридил), в котором атом меди координирован также атомами азота, никакой СТС не наблюдается. Это связано с октаэдрическим строением комплекса и отклонением угла N–Cu–N от 90°. Тетраэдрические искажения комплексов также приводят к исчезновению СТС от лигандов и даже изменению основного состояния металла.

В димерах меди и ванадия влияние стерического фактора лигандов чрезвычайно велико. Ниже приведены спектры ЭПР димеров меди(II) (слева) и ванадия(IV) (справа), хелаты которых соединены практически одинаковыми мостиками. Легко видеть, что в димере меди спектр соответствует комплексу мономера, а в димере ванадия наблюдается СТС от двух ядер металла.



Спектры ЭПР и строение димеров меди(II) (слева)
и ванадия(IV) (справа)

Наиболее ярко динамические эффекты проявляются в спейсерированных димерах меди в зависимости от длины спейсера – полиметиленовой цепочки. Ширина линий в спектрах ЭПР димеров описывается следующим выражением:

$$\sigma = \mu + \nu \cdot (m_1 + m_2) + \lambda \cdot (m_1^2 + m_2^2) + \delta (m_1 - m_2)^2$$

где δ – вклад, обусловленный внутримолекулярными движениями одного ядра металла (m_1) относительно другого (m_2). Таким образом учитывается стереохимическая нежесткость молекулы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ 14-23-00176.

ЭПР И ЕГО ВОЗМОЖНОСТИ

В.В. Минин

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

minin@igic.ras.ru

За двадцатилетний перерыв в проведении настоящей конференции появилось новое поколение молодых ученых, имеющих, в основном, весьма поверхностное представление о физической сущности и возможностях спектроскопии электронного парамагнитного резонанса. В лекциях планируется ретроспективно показать динамику развития метода – от философской концепции делокализации неспаренного электрона в ароматических радикалах, до компьютерного моделирования сложных полиядерных обменно-связанных систем. На примере постепенно усложняющихся спектров ион-радикалов ряда семихинонов, дифенилов и γ, γ'–дипиридилов демонстрируется эффективность процедуры наилучшего приближения теоретических спектров ЭПР к экспериментальным. Основное внимание уделено особенностям спектров ЭПР и их корреляции с электронным строением целого ряда координационных соединений с наиболее распространенными переходными металлами. К ним относятся: медь(II), ванадий(IV), кобальт(II), марганец(II), молибден(V), рений(VI). На примере макроциклических комплексов низкоспинового Co(II) в рамках теории кристаллического поля демонстрируется зависимость параметров спинового гамильтониана от электроно-донорной природы удаленных заместителей. Подробно обсуждаются обменные взаимодействия в биядерных комплексах меди(II) с ацилгидразонами предельных дикарбоновых кислот, связанных полиметиленовым мостиком (спейсером) различной длины.

Для прикладных задач аналитической химии подробно излагается методика определения ряда переходных металлов в различных, в том числе водных, средах сорбцией комплексов гидрофильными сетчатыми полимерами (гидрогелями).

Планируется также обсудить специфику спектроскопии ЭПР координационных соединений металлов в высокоспиновом состоянии.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ БОРА И ЛАНТАНИДОВ: МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН, ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ, МЕХАНО- И ХЕМОСЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА

А.Г. Мирочник[1], И.В. Калиновская[1], Н.В. Петроченкова[1], Е.В. Федоренко[1], П.А. Жихарева[1], Т.В. Седакова[1], А.С. Шишов[1], Г.О. Третьякова[1,2], Т.Б. Емелина[1], Б.В. Буквецкий[1]

[1]Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

[2]Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия

mirochnik@ich.dvo.ru

Высокочувствительные сенсоры на основе лантанидных трибо-(механо)люминофоров перспективны для регистрации в реальном времени, *in situ* величины и расположения микроповреждений в критических объектах (самолеты, автомобили, дамбы, мосты, топливные баки космических аппаратов и т.д.). Люминесцентные хемосенсорные композиции на основе комплексов РЗЭ и бора перспективны для экологии, мониторинга окружающей среды и медицины. Особое внимание исследователи уделяют синтезу и изучению новых лантанидных триболюминофоров и «включающихся» люминесцентных хемосенсоров на основе соединений бора, европия, тербия в которых возникает люминесцентный отклик при механическом воздействии (трибо-(механо) люминофоры) или при связывании субстрата с аналитом в результате внутри- или межмолекулярных процессов переноса заряда.

В докладе представлены результаты исследований взаимосвязи молекулярного дизайна, люминесцентных, триболюминесцентных, термо-(механо)хромных и люминесцентных хемосенсорных свойств координационных соединений бора и РЗЭ и полимерных композиций на их основе.

Предложены модель и возможный механизм формирования триболюминесцентных свойств в комплексных соединениях лантанидов островного и полимерного строения, выявлена ключевая роль плоскостей спайности. Впервые введено понятие

зоны и ширины зоны деструкции в кристалле при механическом воздействии [1].

Полученные данные могут быть использованы при разработке люминесцентных хемосенсорных материалов для надежной регистрации паров вредных химических соединений, в частности, моноциклических ароматических углеводородов, аммиака, аминов, ацетона. При действии паров аналитов на хемосенсор наблюдается отчетливый оптический отклик: существенное увеличение интенсивности люминесценции Eu(III) в соединениях европия; появление дополнительной полосы в длинноволновой части спектра в хелатах бора. Процесс детектирования паров аналитов неоднократно повторяется и полностью обратим [2].

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, медицины.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта «Дальний Восток» № 18-3-027.

1. Bukvetskii B.V., Mirochnik A.G., Shishov A.S. Triboluminescence and crystal structure of centrosymmetric complex Tb $(AcAc)_3Phen$ // J. Luminesc. 2017., V. 195., P. 44–48

2. Petrochenkova N.V., Mirochnik A.G., Emelina T.B., Sergeev A.A., Leonov A.A., Voznesenskii S.S. Luminescent amine sensor based on europium(III) chelate // Spectrochim. Acta A. 2018., V. 200., P. 70–75.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ АРХИТЕКТУРА, ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ БОРА И ЛАНТАНИДОВ

А.Г. Мирочник
Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия
mirochnik@ich.dvo.ru

В лекции представлены данные о взаимосвязи строения, люминесцентных, механолюминесцентных, оптических хемосенсорных и фотохимических свойств координационных соединений бора и лантанидов и функциональных материалов на их основе; даны основы и примеры применения метода люминесценции. Особое внимание уделено синтезу и исследованию новых лантанидных триболюминофоров и “включающимся” оптическим хемосенсорам на основе соединений европия, тербия и бора, в которых возникает люминесцентный сигнал при механическом воздействии (триболюминофоры) или при связывании субстрата с аналитом.

Высокочувствительные сенсоры на основе лантанидных триболюминофоров перспективны для регистрации *in situ* величины и расположения микротрещин в критических объектах (самолеты, автомобили, дамбы, мосты, топливные баки и т.д.). Оптические хемосенсорные композиции на основе комплексов лантанидов и бора перспективны для мониторинга окружающей среды и медицины Полученные данные могут быть использованы при разработке оптических хемосенсорных материалов для детектирования паров вредных химических соединений, в частности, моноциклических ароматических углеводородов, аммиака, аминов, ацетона. Приведены примеры нано- и микроструктурированных функциональных оптических материалов на основе координационных соединений РЗЭ и бора. Показаны примеры оптических материалов, перспективных для разработки устройств преобразования и обработки оптических сигналов. Определена перспектива поиска новых функциональных полимерных систем для нужд оптической сенсорики, мониторинга окружающей среды, оптоэлектроники.

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА 2-АРИЛ-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОВ

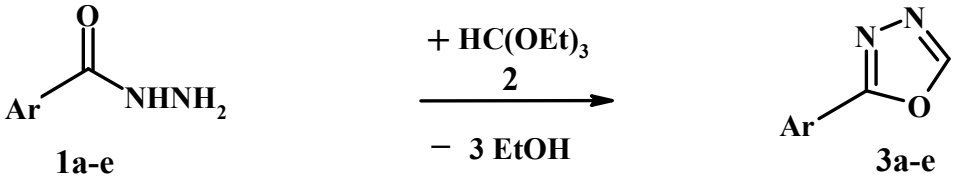
И.Е. Михайлов[1,2], Ю.М. Артюшкина[1], Г.А. Душенко[1], Ю.В. Ревинский[2], В.И. Минкин[1]

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

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

mikhail@ipoc.sfedu.ru

1,3,4-Оксадиазолы и их производные обладают хорошими электронно-проводящими свойствами, высокой термической и химической стабильностью, интенсивно излучают в коротковолновой области видимого спектра, что способствует их широкому использованию при получении высокоэффективных люминофоров [1–3]. С целью расширения круга подобных соединений этого класса и изучения их спектрально-люминесцентных свойств нами при кипячении эквимолярных количеств ацилгидразидов **1a–e** с триэтилортоформиатом **2** в *о*-ксилоле были получены 2-арил-1,3,4-оксадиазолы **3a–e** [4].



1a-e **3a-e**

Ar = Ph(a), 2-HOC_6H_4(b), 2-$MeOC_6H_4$(c), 3,4,5-$(MeO)_3C_6H_2$(d), 3,4,5-$(EtO)_3C_6H_2$(e)

В спектрах поглощения оксадиазолов **3a–e** максимум длинноволновой полосы, обусловленный электронными $S_0 \rightarrow S_1$ переходами $\pi \rightarrow \pi^*$-типа лежит в районе 246–308 нм. В спектрах излучения оксадиазола **3b** в изооктане и CH_3CN присутствуют две полосы: коротковолновая ($\lambda^{фл.}_{макс.}$ = 335 нм, 357 нм; φ = 0,001, 0,04) с нормальным (3044 $см^{-1}$, 4457 $см^{-1}$) и длинноволновая ($\lambda^{фл.}_{макс.}$ = 470 нм, 491 нм; φ = 0,002, 0,003) с аномально высоким (11618 $см^{-1}$, 12191 $см^{-1}$) сдвигом Стокса. По спектрам возбуждения флуоресценции коротковолновая люминесценция была отнесена к исходной бензоидной структуре **3b**, а длинноволновая – к испусканию короткоживущего фототаутомера, образовавшегося в результате переноса протона в

возбужденном состоянии от фенольного гидроксила на ближайший к нему атом азота гетероцикла по ESIPT-механизму [5]. Однако в высокополярном ДМСО в **3b** присутствует только одна коротковолновая высокоинтенсивная полоса, ($\lambda^{фл.}_{макс.}$ = 350 нм, φ = 0,19), отнесенная к исходной бензоидной структуре **3b**. Оксадиазолы **3a,c–e**, в которых ESIPT-процесс невозможен из-за отсутствия в них подвижного протона, интенсивно излучают (φ = 0,20–0,62) в близкой области спектра ($\lambda^{фл.}_{макс.}$ = 299–349 нм).

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., Минкин В.И. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства бензоильных производных 2,5-диарил-1,3,4-оксадиазола // ЖОрХ. 2013., Т. 49., № 12., С. 1876–1878.

2. Михайлов И.Е., Артюшкина Ю.М., Буров О.Н., Душенко Г.А., Ревинский Ю.В., Минкин В.И. Синтез и люминесцентные свойства 2-(2’-гидроксифенил-5-(2’’,6’’-дихлорфенил)-1,3,4-оксадиазола и его метокси и ацетилокси производных // ЖОХ. 2016., Т. 86., № 2., С. 329–332.

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

4. Михайлов И.Е., Артюшкина Ю.М., Душенко Г.А., Михайлова О.И., Ревинский Ю.В., Минкин В.И. Спектрально-люминесцентные свойства 2-арил-1,3,4-оксадиазолов // ЖОХ. 2018., Т. 88., № 3., С. 512–514.

5. 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 // ЖОХ. 2016., Т. 52., № 11., С. 1705–1708.

2-(2-ГИДРОКСИФЕНИЛ)-5-(2,6-ДИФТОРФЕНИЛ)-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛ И ЕГО МЕТОКСИ И БЕНЗИЛОКСИ ПРОИЗВОДНЫЕ

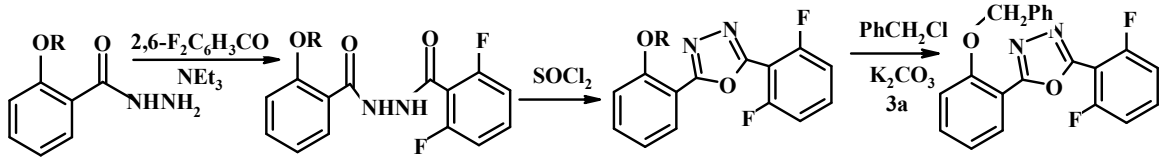
И.Е. Михайлов[1,2], Ю.М. Артюшкина[1], Г.А. Душенко[1], Ю.В. Ревинский[2], В.И. Минкин[1]

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

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

mikhail@ipoc.sfedu.ru

2,5-Диарил-1,3,4-оксадиазолы широко используются как в различных областях медицинской химии и химии пестицидов, так и при получении высокоэффективных органических [1, 2] и металлокомплексных [3, 4] люминофоров. Бензоилированием гидразидов **1а,б** хлорангидридом 2,6-дифторбензойной кислоты были получены бензоилбензогидразиды **2а,б**, последующая циклизация которых привела к 2-(2-гидроксифенил)-5-(2,6-дифторфенил)-1,3,4-оксадиазолу **3а** и его метокси производному **3б**, соответственно. Бензилокси производное **4** было получено алкилированием оксадиазола **3а** хлористым бензилом с использованием K_2CO_3 в качестве основания.



1а,б **2а,б** **3а,б** **4**

R = H(а); Me(б)

В спектрах поглощения оксадиазолов **3а,б** и **4** максимум длинноволновой полосы лежит в районе 303–321 нм, что указывает на их существование в растворах в бензоидной форме. В спектрах излучения оксадиазола **3а** присутствуют две полосы: коротковолновая ($\lambda^{фл}_{макс}$ = 338–407 нм, φ = 0,002–0,025) с нормальным (2160–6583 $см^{-1}$) и длинноволновая ($\lambda^{фл}_{макс}$ = 470–495 нм, φ = 0,001–0,015) с аномально высоким (9876–11254 $см^{-1}$) сдвигом Стокса. По спектрам возбуждения флуоресценции коротковолновая люминесценция была отнесена к исходной бензоидной структуре **3а**, а длинноволновая – к испусканию короткоживущего фототаутомера,

образовавшегося в результате переноса протона в возбужденном состоянии от фенольного гидроксила на ближайший к нему азот гетероцикла по ESIPT-механизму. В метокси- **3б** и бензилокси- **4** оксадиазолах ESIPT-процесс невозможен из-за отсутствия в них подвижного протона фенольного гидроксила, замещенного на алкильный заместитель, в результате чего в их спектрах излучения присутствует только одна коротковолновая полоса ($\lambda^{фл}_{макс}$ = 356–376 нм, φ = 0,52–0,86).

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

1. Михайлов И.Е., Викрищук Н.И., Попов Л.Д., Белдовская А.Д., Ревинский Ю.В., Душенко Г.А., Минкин В.И. {2-[5-(3,4,5-триметоксифенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]фенил}ацетат с люминесцентными свойствами // Патент РФ № 2568640. Бюл. Изобрет. 2015. № 32.

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

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

4. Михайлов И.Е., Попов Л.Д., Викрищук Н.И., Белдовская А.Д., Душенко Г.А., Ревинский Ю.В., Курбатов С.В., Минкин В.И. Бис[2-(2-гидроксифенил)-5-метил-1,3,4-оксадиазолато]-бериллий(II) с люминесцентными свойствами // Патент РФ № 2610527. Бюл. Изобрет. № 5.

5. Артюшкина Ю.М., Михайлов И.Е., Буров О.Н., Душенко Г.А., Михайлова О.И., Ревинский Ю.В., Минкин В.И. Спектрально-люминесцентные свойства 2-(2-гидроксифенил)-5-(2,6-дифторфенил)-1,3,4-оксадиазола и его метокси и бензилокси производных // ЖОХ. 2016., Т. 86., № 12., С. 2070–2073.

3-[5-(4-МЕТОКСИФЕНИЛ)-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛ-2-ИЛ]АКРИЛОВАЯ КИСЛОТА И ЕЕ ЦИНКОВЫЙ КОМПЛЕКС

И.Е. Михайлов[1], Л.Д. Попов[2], Г.А. Душенко[1], Ю.В. Ревинский[3], Ф.А. Колоколов[4], В.И. Минкин[1]

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

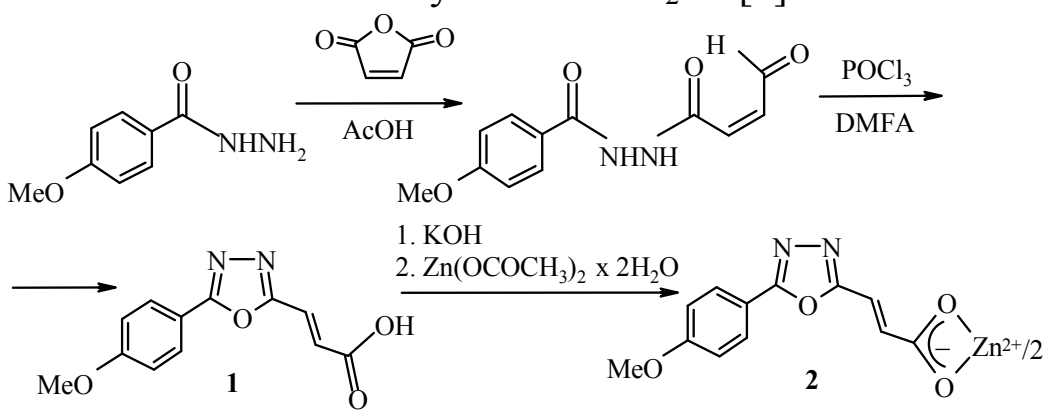
[2]Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

[3] Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

[4]Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

mikhail@ipoc.sfedu.ru

В литературе описаны оксадиазолакриловые кислоты [1], однако всего лишь два металлокомплекса были синтезированы на их основе [2, 3]. В связи с этим нами по описанной в работе [1] методике была получена (*E*)-3-[5-(4-метоксифенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]акриловая кислота **1** (L), последующее кипячение метанольного раствора которой с половиной эквивалента дигидрата ацетата цинка в присутствии KOH привело к металлокомплексу **2** состава L_2Zn [4].



В электронных спектрах поглощения соединений **1**, **2** максимумы длинноволновых полос, обусловленные электронными $S_0 \rightarrow S_1$ переходами $\pi \rightarrow \pi^*$-типа в сопряженных между собой 1,3,4-оксадиазольном и арильном фрагментах лежат в районе 301–318 нм. Хотя отсутствует четкое влияние полярности растворителя на положение полос поглощения соединений **1** и **2**, их спектры люминесценции испытывают зависимость от полярности среды. Соединения **1** и **2** интенсивно излучают в коротковолновой области видимого спектра

(λ^{fl}_{max}= 402–467 нм, φ = 0,06–0,82), причем в высокополярных растворителях наблюдается батофлорный сдвиг максимума излучения на 30–65 нм, а также существенное понижение квантового выхода люминесценции при переходе к высокополярному ДМСО (**1**, λ^{fl}_{max} = 467 нм, φ = 0,12; **2**, λ^{fl}_{max} = 434 нм, φ = 0,06). При этом в полярных растворителях оксадиазолакриловая кислота **1** излучает в более длинноволновой области видимого спектра и с более высоким квантовым выходом (CH_3CN: **1**, λ^{fl}_{max} = 463 нм, φ = 0,81; **2**, λ^{fl}_{max} = 438 нм, φ = 0,16), чем ее Zn(II) комплекс **2**. Поскольку полосы люминесценции в соединениях **1**, **2** в неполярных растворителях имеют высокие (6770–7644 $см^{-1}$), а в полярных растворителях аномально высокие сдвиги Стокса (8616–11487 $см^{-1}$), то для них характерно низкое самопоглощением излучаемого света.

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

1. Рожков С.С., Овчинников К.Л., Красовская Г.Г., Данилова А.С., Колобов А.В. Синтез E- и Z-изомеров 3-(5-арил-1,3,4-оксадиазол-2-ил)акриловых кислот // ЖОрХ. 2015., Т. 51., № 7., С. 1000–1005.

2. Кокунов Ю.В., Горбунова Ю.Е., Попов Л.Д., Ковалев В.В., Разгоняева Г.А., Козюхин С.А., Бородкин С.А. Координационный полимер серебра с мостиковым анионом оксодиазолилакриловой кислоты. Синтез, кристаллическая структура и люминесцентные свойства. // Координац. хим. 2016. Т. 42., № 6., С. 323–328.

3. Mikhailov I.E., Popov L.D., Tkachev V.V., Aldoshin S.M., Dushenko G.A., Revinskii Yu.V., Minkin V.I. Synthesis and crystal structure of novel fluorescent 1,3,4-oxadiazole-containing carboxylate ligands // J. Mol. Struct. 2018., V. 1157., P. 374–380.

4. Михайлов И.Е., Попов Л.Д., Душенко Г.А., Ревинский Ю.В., Минкин В.И. Спектрально-люминесцентные свойства 3-[5-(4-метоксифенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]акриловой кислоты и ее Zn(II) комплекса // ЖОХ. 2018., Т. 88., № 4., С. 700–702.

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ КАРБОКСИЛАТНЫХ ЛИГАНДОВ С 1,3,4-ОКСАДИАЗОЛЬНЫМ ФРАГМЕНТОМ

И.Е. Михайлов[1], Л.Д. Попов[2], В.В. Ткачев[3], С.М. Алдошин[3], Г.А. Душенко[1], Ю.В. Ревинский[4], Ф.А. Колоколов[5], В.И. Минкин[1]

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

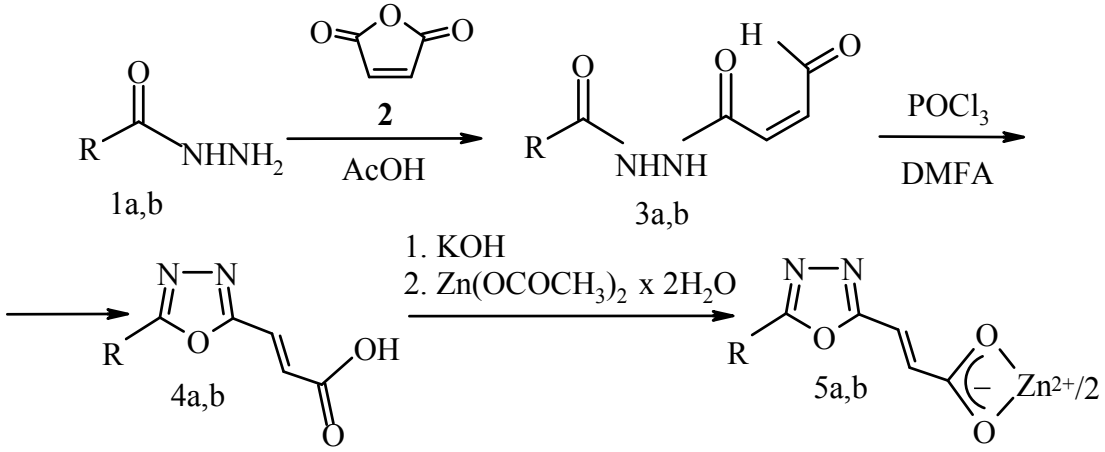
[2]Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

[3]Институт проблем химической физики РАН г. Черноголовка, Россия

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

[5]Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия, mikhail@ipoc.sfedu.ru

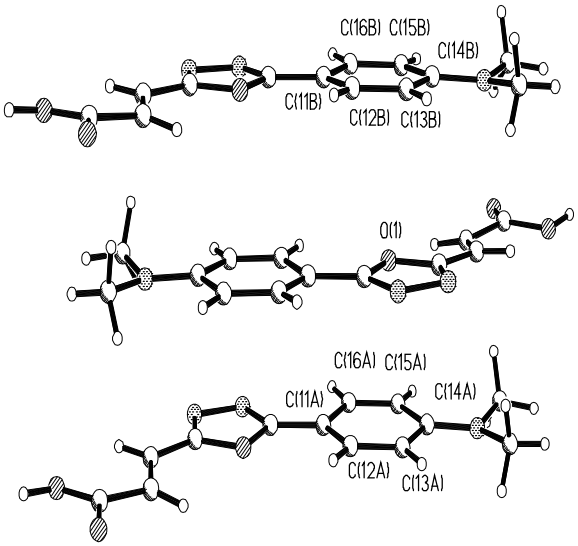
Исходя из ароилгидразидов **1a,b** и малеинового ангидрида **2** через ароилгидразинооксобутеновые кислоты **3a,b** были получены оксадиазолакриловые кислоты **4a,b** и их цинковые комплексы **5a,b** состава L_2Zn, строение которых установлено с помощью элементного анализа, ЯМР ^1H, ^{13}C и ИК-спектроскопии, а структура соединения **4a** была доказана РСА [1].



R = 4-$Me_2NC_6H_4$(a), 3,4,5-$(MeO)_3C_6H_2$(b)

С помощью ЯМР ^1H спектроскопии для соединений **3a,b**, **4a,b** и **5a,b** удалось определить их пространственное строение, а установленную методом РСА пространственную структуру

оксадиазолакриловой кислоты **4a –** подтвердить. Соединения **4a,b** и **5a,b** интенсивно люминесцируют в неполярных растворителях в сине-зеленой области видимого спектра (λ^{fl}_{max} = 458–506 нм, φ = 0,18–0,76), что позволяет отнести их к высокоэффективным люминофорам.



Методом РСА установлено, что 3-[5-(4-диметиламинофенил-1,3,4-оксадиазол-2-ил]акриловая кислота компланарна и в ней реализуется эффективный перенос заряда с диметиламино группы через арильное кольцо на 1,3,4-оксадиазольный фрагмент. В кристалле молекулы расположены в параллельных плоскостях вдоль оси ***a***, в которых между соседними молекулами реализуется межмолекулярная водородная связь. Эти плоскости сдвинуты относительно друг друга на половину трансляции в соседних слоях вдоль оси ***b***, что приводит к расположению молекул в соседних слоях «голова к хвосту», а в целом к формированию бесконечных столбцов вдоль оси ***c*** с расстоянием между слоями 3,325 Å, что свидетельствует о реализации π-π стэкинг взаимодействий между расположенными в соседних слоях молекулами.

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

1. Mikhailov I.E., Popov L.D., Tkachev V.V., Aldoshin S.M., Dushenko G.A., Revinskii Yu.V., Minkin V.I. Synthesis and crystal structure of novel fluorescent 1,3,4-oxadiazole-containing carboxylate ligands // J. Mol. Struct. 2018., V. 1157., P. 374–380.

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА 2-СТИРИЛНАФТИЛ-8-ГИДРОКСИ(МЕТОКСИ)ХИНОЛИНОВ

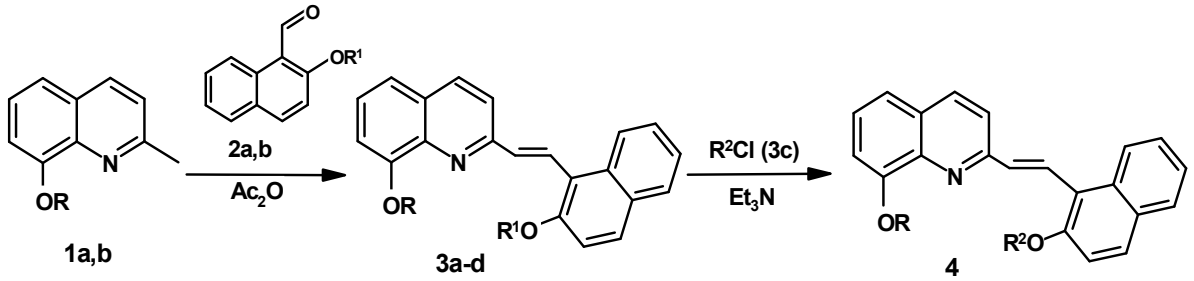
И.Е. Михайлов[1,2], Д.А. Светличный[1], Г.А. Душенко[1], Ю.В. Ревинский[2]

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

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

mikhail@ipoc.sfedu.ru

Производные 8-гидроксихинолина и их металлокомплексы широко используются для получения разнообразных фото-(ФЛ) и электролюминесцентных (ЭЛ) материалов [1]. Поскольку электронные π-π* переходы в этих соединениях существенно зависят от донорно-акцепторных характеристик заместителей в них, а также протекания в этих системах различных фотофизических процессов, то с помощью структурной модификации можно осуществлять тонкое регулирование их оптических параметров, а также электронных и дырочных транспортных свойств [2, 3]. С этой целью конденсацией 2-метил-8-гидрокси(метокси)хинолина **1a**(**1b**) с 2-гидрокси(метокси)-нафтальдегидом **2a**(**2b**) в уксусном ангидриде были получены стирилхинолины **3a–d**, а тозилированием стирилхинолина **3c** – его соответствующее производное **4**.



1, 2: R = H(a), CH_3(b); 3a: R, R^1 = H; 3b: R = H, R^1 = CH_3; 3c: R = CH_3, R^1 = H; 3d: R, R^1 = CH_3;
4: R = CH_3, R^2 = 4-$MeC_6H_4SO_2$

В спектрах поглощения стирилхинолинов **3a–d** и **4** максимумы длинноволновых полос, обусловленные электронными $\pi\rightarrow\pi^*$ переходами лежат в районе $\lambda_{макс.}$ = 336–379 нм, при этом у соединений **3a–c** со свободными гидроксильными группами с увеличением полярности растворителя происходит батохромный сдвиг этих полос, а у соединений **3d**, **4** с метокси и тозилокси заместителями проявляется обратная зависимость. Стирилхинолины **3a–c** излучают в фиолетово-синей области видимого спектра ($\lambda^{фл.}_{макс.}$ = 409–457 нм) с низким квантовым выходом люминесценции (φ = 0,007–0,019) из-за фотоинициированного внутримолекулярного переноса протона с фенольного гидроксила на хинолиновый азот в возбужденном состоянии по ESIPT-механизму (**3a,b**), а также из-за наличия гидроксильной группы в нафтилстирильном фрагменте (**3c**). Замена подвижного протона на метильную или тозильную группы в этих соединениях блокирует ESIPT-процесс и повышает квантовые выходы люминесценции в образующихся стирилхинолинах **3d**, **4** (φ = 0,12–0,39), излучающих в более длинноволновой области ($\lambda^{фл.}_{макс.}$ = 430–474 нм), чем соединения **3a–c**.

Работа выполнена в рамках реализации ГЗ ЮНЦ РАН на 2018 г., № госрегистрации проекта 01201354239.

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

2. Михайлов И.Е., Светличный Д.А., Буров О.Н., Душенко Г.А., Ревинский Ю.В., Курбатов С.В. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства метилового и бензилового эфиров 2-[(E)-2-(пиридин-3-ил)винил]хинолин-8-ола // ЖОХ. 2016., Т. 86., № 4., С. 722–724.

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

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НОВЫХ БЕЗВОДНЫХ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ С АЛКИЛОКСИБЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ

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

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

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 гадолиния(III) с алкилоксибензойными кислотами осуществляли в ацетонитрильных растворах лигандов по методике растворяемого анода в двухэлектродной ячейке. 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 5–10 В. Выбор диапазона силы тока обусловлен тем, что при более низких значениях силы тока 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 ^{o}C. Оптимальная анодная плотность тока в ходе процессов находилась в пределах 6–9 мА/см^2. 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 часа.

По данным ИК-спектров полученные вещества не содержат свободного лиганда, так как отсутствуют полосы поглощения неионизированной карбоксильной группы, при этом в полученных координационных соединениях осуществляется бидентатная координация ионизированной карбоксильной группы с ионом лантаноида. Тип связи карбоксилатного кислорода с ионом лантаноида(III) носит преимущественно ионный характер.

Для алкилоксибензойных кислот происходит симметричное смещение полос поглощения эфирных ассиметричных валентных колебаний $\nu_{as}(COC)_{эфир}$ в координационных соединениях, что свидетельствует об отсутствии участия эфирного кислорода с ионом лантаноида(III). Это также говорит в пользу образования симметричной внешней сферы у комплексного соединения.

Комплексы тербия(III) интенсивно люминесцируют при комнатной температуре, при этом отсутствует фосфоресценция органического лиганда, что может говорить о хорошем перераспределении энергии на ион Tb^{3+}. Зависимость интенсивности от времени люминесценции носит моноэкспоненциальный характер, исследуемые комплексы имеют малые времена люминесценции – от 0,1 мс до 1,2 мс, это свидетельствует о том, что лимитирующей стадией переноса энергии является ее перенос с триплетного уровня лиганда на излучающий уровень лантаноида.

Также было установлено, что большинство из синтезированных комплексов тербия(III) хорошо растворимы 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).

БЫСТРЫЕ ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ДЛЯ ГАЛОИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

В.Ф. Плюснин

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

Галогенидные комплексы ионов металлов платиновой группы проявляют высокую фотохимическую активность, которая может найти и находит применение в различных современных технологиях. Фотохимия комплексов Pt(IV) представляет особый интерес из-за возможности быстрого и эффективного фотосинтеза новых комплексов Pt(II), которые могут проявлять активные противоопухолевые свойства. По этим причинам значительный интерес представляет определение быстрых первичных процессов в фотохимии этих комплексов. Наши исследования методами стационарного и лазерного импульсного фотолиза, проводимые уже около двадцати пяти лет, показали, что в фотохимии комплексов Pt(IV), Ir(IV) и Os(IV) в зависимости от природы растворителя действуют несколько сложных и интересных механизмов.

В лекции будет показано, что в органических растворителях основным механизмом фотохимических реакций для галогенидных комплексов Pt(IV) и Ir(IV) является перенос электронов с образованием таких необычных первичных частиц, как $Pt^{III}Cl_6^{3-}...R^{\bullet}$ and $Ir^{III}Cl_6^{3-}...^{\bullet}R$ радикальные комплексы. Образование промежуточных комплексов Pt(III) позволяет ввести желаемые органические или биоорганические лиганды в лабильную координационную сферу иона Pt(III) (эффект Яна-Теллера) и получить новые комплексы Pt (II). Будет представлена природа и реакции промежуточных продуктов в фотохимии галогенидных комплексов платины и других платиновых металлов в растворах при комнатной температуре и в замороженных матрицах. Будет показано, что в водных растворах возбуждение комплексов часто приводит к появлению молекулы воды в координационной сфере иона металла. Кроме того, будут представлены сверхбыстрые фотофизические процессы для этих комплексов, которые лежат в фемто- и пикосекундных временных диапазонах.

ИЗУЧЕНИЕ ХЕМОСЕНСОРНЫХ СВОЙСТВ СПИРОПИРАНОВ С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОСКОПИИ ПОВЕРХНОСТНОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА

О.А. Райтман[1], Н.Е. Коряко[2], Д.А. Ивахненко [3], А.В. Любимов [4], Г.В. Любимова[4], Н.Л. Зайченко[4], В.В. Арсланов[1]

[1]Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Россия

[2]Российский университет дружбы народов, г. Москва, Россия

[3]Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва, Россия

[4]Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, г. Москва, Россия

pcss_lab@mail.ru

Проблеме молекулярного дизайна, синтеза и изучения комплексообразующих свойств функциональных молекул, способных связывать катионы токсичных металлов из водных сред, уделяется значительное внимание. Интерес к таким системам обусловлен потребностью в разработке химических сенсоров для анализа состава различных сред, а также фильтрационных систем для очистки вод от вредных веществ. Однако для исследования и использования таких систем требуется создание новых методов анализа, отличающихся низким пределом обнаружения, высокой селективностью и экспрессностью, возможностью использования их "вне лаборатории" (on-site и on-line системы). Одним из новых методов для изучения комплексообразования на границе раздела твердое тело/жидкость является спектроскопия поверхностного плазмонного резонанса (ППР) (рис.1), обладающая несомненными преимуществами перед громоздкими и сложными спектрометрами, проведение одного эксперимента на которых занимает довольно продолжительное время.

В докладе проводится анализ возможности спектроскопии поверхностного плазмонного резонанса *in situ* оценивать оптические константы, геометрию тонких пленок и некоторые другие физическо-химические характеристики

иммобилизованных на поверхности веществ. Показано использование этого метода в качестве средства контроля за механическими и информационными функциями молекулярных машин.

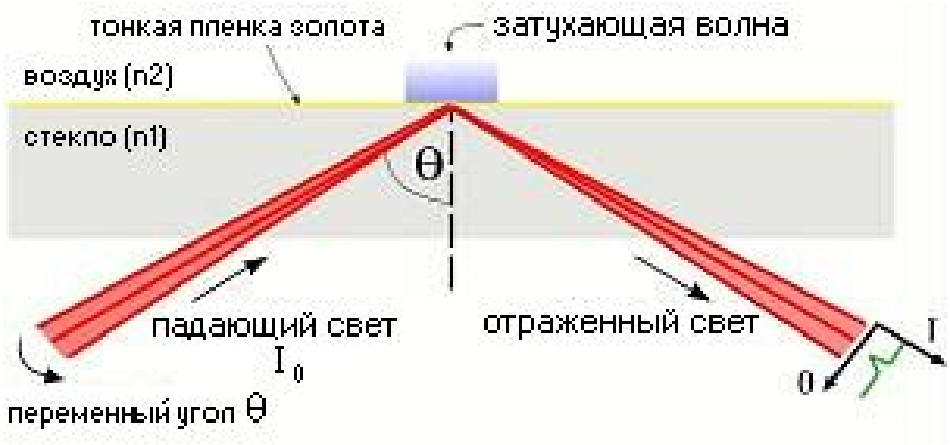


Рис. 1. Феномен поверхностного плазмонного резонанса

Рассмотрено сочетание поверхностного плазмонного резонанса с электрохимическими методами исследования. Кроме того, показана возможность использования спектроскопии ППР для создания оптических сенсоров на основе молекулярно импринтированных полимеров. Особое внимание будет уделено вопросам применения метода поверхностного плазмонного резонанса для изучения оптических, хемосенсорных и других физико-химических свойств новых фотохромных соединений спиропиранового ряда (рис.2) в растворах и на границе раздела фаз.

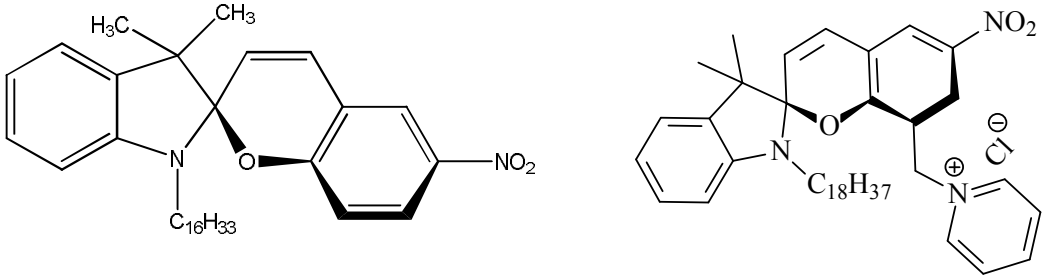


Рис. 2. Дифильные фотохромные соединения спиропиранового ряда

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-03-01131_а

ЗАДАЧНИКИ ПО СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

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

Решение отдельных задач и более того составление разумных задач с параллельным обсуждением решения этих задач с учетом точности и единственности решения, оригинальности и скорости выполнения этого решения составляет существенную часть каждой науки [1]. Нами проанализированы известные сборники задач по спектроскопии ЯМР. В частности, такие книги как R. Silverstein et al. «Spectrometric Identification of Organic Compounds» [2], Breitmaier E. Structure Elucidation by NMR in Organic Chemistry [3], P. Atkins et al. «Physical Chemistry» [4]. Даются рекомендации по решению задач и рассматриваются методы составления оригинальных задач. Анализируются достоинства и недостатки отдельных книг. Отмечается, что многие задачи формулируются с избытком условий. Рассматриваются некоторые типичные ситуации, встречающиеся при решении отдельных задач. Проанализирован пример неправильно составленной задачи (P. Atkins et al.).

1. Пойа Д. Как решать задачу. М: Учпедгиз. 1959., 207 с.
2. Сильверстейн Р., Вебстер Р., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М:«Бином. Лаборатория знаний». 2009., 557 с.
3. Macomber R.S. A Complete introduction to Modern NMR Spectroscopy. Wiley. 1998., 357 p.
4. Atkins P., de Paula J. Physical Chemistry, 10th edition. Oxford: «Oxford University Press». 2014., 1035 p.

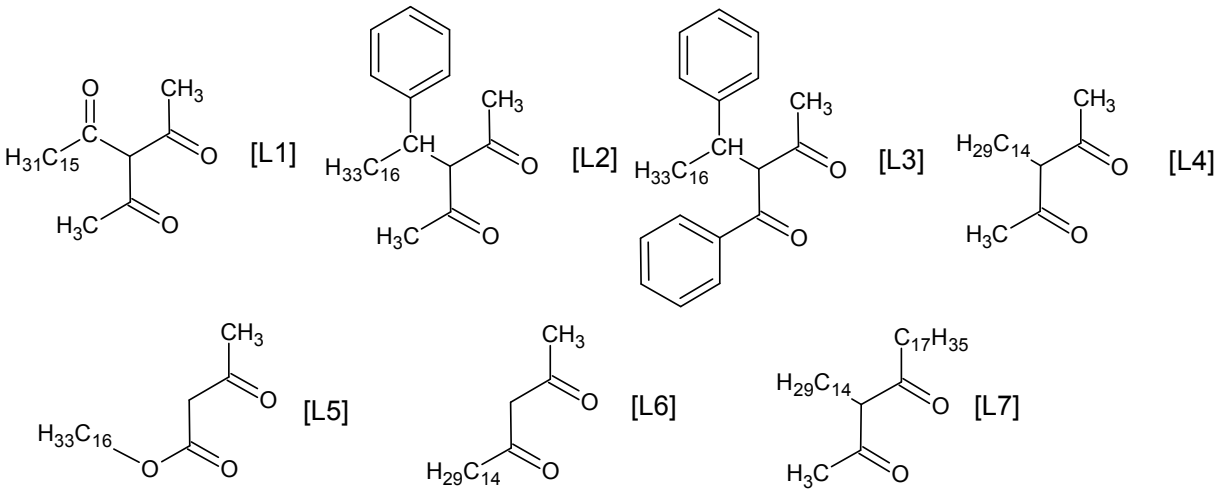
ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ И СВОЙСТВ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ НА ОСНОВЕ β-ДИКЕТОНОВ И ИХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

М.Е. Соколов, Ю.М. Девтерова, К.А. Кириллов, И.Н. Репина
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 модификаций 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 некоторых полученных соединений на поверхности водных субфаз содержащих ионы Eu^{3+} и Tb^{3+}. Исследование проводили путем анализа изменения площади, приходящейся на молекулу в монослоев 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 – гексадецилацетоацетат, **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 isotherms by the lengmuir-blodgett method // Russian journal of general chemistry. 2010., V. 80., № 10., P. 1895–1900.

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

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

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ НА ОСНОВЕ ГЕКСАДЕЦИЛАЦЕТОАЦЕТАТА

М.Е. Соколов, Ю.М. Девтерова, И.Н. Репина
Кубанский государственный университет, г. Краснодар
sokolovme@mail.ru

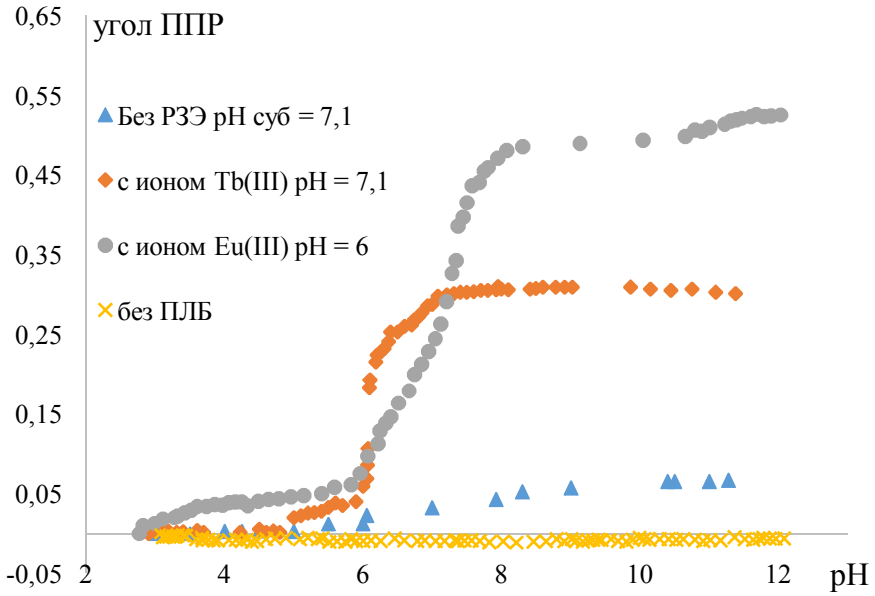
Амфифильные β-дикетоны и их комплексные соединения (КС) с ионами лантаноидов являются перспективными соединениями для создания упорядоченных молекулярных ансамблей Ленгмюра-Блоджетт, которые могут обладать специфическими оптическими, магнитными и химическими свойствами. В настоящей работе нами были исследованы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

Т.к. молекулярная структура β-дикетонов, а также их комплексообразующие свойства существенно зависят от pH среды, нами было изучено влияние pH 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 М до 0,005 М. Обнаружено, что в диапазоне значений pH субфазы, не содержащей Ln^{3+}, от 1 до 5 в монослое преобладает дикетонная форма HL, от 5 до 8 – енольная, а при pH более 8 – депротонированная. Анализ изменения площади HL в присутствии Ln^{3+} в субфазе показал, что комплексообразование ионов металла с монослоем HL происходит при pH около 6,0, при этом pH наибольшее значение A_0 HL 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 pH 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 гексадецилацетоацетата 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. 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 М Eu^{3+} и 0,001 М Tb^{3+}

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

ЛОКАЛЬНАЯ МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ ТИПА $[bmim]^+A^-$ И ИХ РАСТВОРАХ

В.И. Чижик[1], V. Balevicius[2], С.С. Быстров[1], В.В. Матвеев[1], Ю.С. Чернышев[1]

[1]*Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт- Петербург, Россия*

[2]*Vilnius 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 обычно получают, исследуя спектры высокого разрешения ядер ^1H и ^{13}C. Этот подход широко используется при исследовании ионных жидкостей (ИЖ) и их растворов.

В докладе приводятся результаты систематического исследования молекулярной подвижности в ИЖ типа $[bmim]^+A^-$ (где A^- – Cl^-, Br^-, I^-, BF_4^-, NO_3^-, TfO^-, Ac^-) и их водных растворах в широком интервале температуры ($0\div100^oC$). Измерения проводились на базе ресурсного центра СПбГУ "Магнитно-резонансные методы исследования" на спектрометре Bruker Avance - III 500 методами ЯМР высокого разрешения и ЯМР с биполярным импульсным градиентом магнитного поля (bpSTE) и в Вильнюсском университете.

Показано, что для интерпретации релаксационных данных можно использовать простейшие теории ВВР (Bloembergen–Purcell–Pound, 1948) или И. Соломона (Solomon, 1955). Используя этот теоретический подход, на основе измерения скоростей спин-решеточной релаксации ядер ^1H и ^{13}C вычислили времена корреляции и энергии активации для молекулярного движения многих молекулярных групп катиона в присутствии различных анионов. В большинстве случаев получены согласующиеся результаты. Замечено отличие в поведении температурных

зависимостей скоростей релаксации и коэффициентов диффузии в случаях одноатомных и многоатомных анионов. Примеры результатов представлены на рисунках 1 и 2.

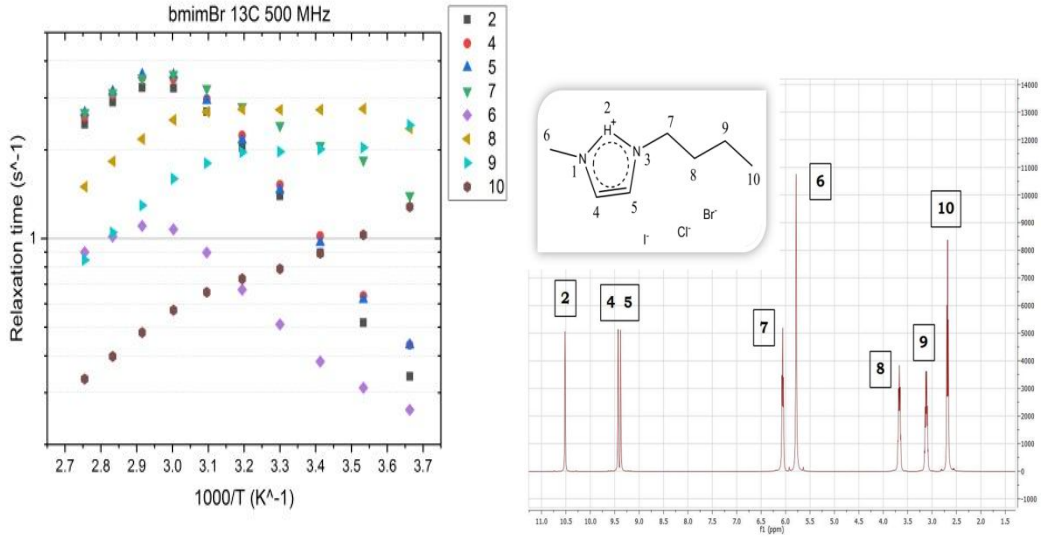


Рис. 1. Температурная зависимость скоростей спин-решеточной релаксации ядер ^{13}C в различных молекулярных группах ИЖ $[bmim]^+ Br^-$; слева – нумерация молекулярных групп и протонный спектр

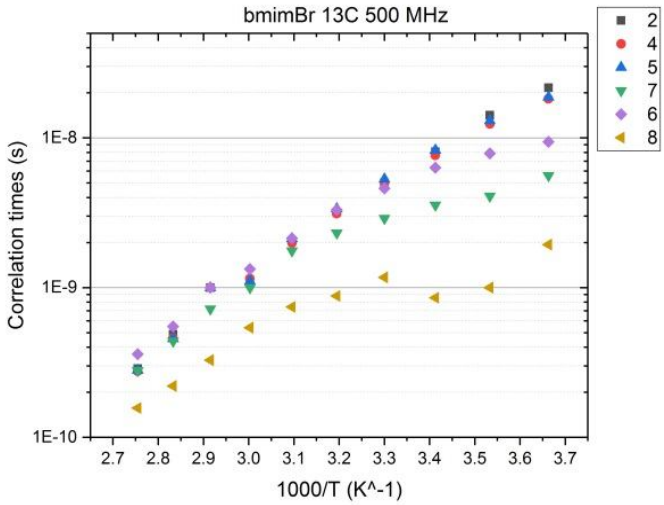


Рис. 2. Температурная зависимость времен корреляции для различных молекулярных групп ИЖ $[bmim]^+ Br^-$

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

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ЯМР-РЕЛАКСАЦИИ ДЕЙТРОНОВ ВОДЫ В ЖИДКИХ ИОННЫХ СИСТЕМАХ

В.И. Чижик

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

Одним из наиболее эффективных способов при изучении локальной подвижности молекул и/или функциональных групп является метод ЯМР-релаксации. Возможности метода значительно расширяются, если сопоставляются данные резонансов различных изотопов, в частности протонов и дейтронов. В лекции будут рассмотрены особенности дейтронной релаксации и изучения с её помощью ионных систем: растворов простых электролитов и ионных жидкостей (ИЖ) на основе солей имидазолия.

Будут отражены следующие основные вопросы:

1. Квадрупольная релаксация в жидкостях (общее рассмотрение и релаксация дейтронов);
2. Определение координационных чисел ионов и времён переориентации молекул воды в различных подструктурах раствора;
3. Симметрия сольватных оболочек ионов;
4. Микроструктура гидратных оболочек парамагнитных ионов с короткими временами магнитной релаксации электронов (ионы редких земель, Fe^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2} и др.);
5. Изотопный обмен в растворах ионных жидкостей.

Проведено систематическое исследование ИЖ типа ([bmim][Cl/Br/I/NO_3/BF_4/TfO]) в присутствии различного количества воды. Установлено, что степень агрегации ИЖ влияет на скорость изотопного обмена $H \leftrightarrow D$ в данной системе.

В лекции отражены результаты, полученные частично при финансовой поддержке гранта РФФИ 17-03-00057.

ЯМР В ИЗУЧЕНИИ ОБРАТИМЫХ СТАЦИОНАРНЫХ И НЕСТАЦИОНАРНЫХ ПРОЦЕССОВ

С.П. Бабайлов

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

babajlov@niic.nsc.ru

Методики ЯМР используются для изучения кинетики необратимых и обратимых фотопроцессов (ОФП). В частности ЯМР применим (благодаря методикам, основанным на анализе формы сигнала (АФС) и двойном резонансе) в изучении кинетики и механизмов ОФП в растворах в диапазоне эффективных констант скоростей фотопроцессов (в стационарных условиях) от 10^{-3} до 10^{-2} $с^{-1}$. В работе также обсуждается возможность модификации методик ЯМР для изучения ОФП в нестационарных условиях. В частности нами предложены аналитические выражения, позволяющие оценивать изменение усредненной формы сигнала для обратимых процессов при скачкообразном изменении условий (например, импульсное воздействие светового излучения, импульсный нагрев радиочастотным или микроволновым полем). Например, в результате применения методики АФС для ОФП нами было обнаружено эффективное фотоиндуцированное уширение двух сигналов *экзо-* и *эндо-* ориентированных протонов 18-краун-6 (S) в катионах ионных пар $[Ln(S)(ПТА)_2]^+[Ln(ПТА)_4]^-$ при импульсном воздействии лазерного излучения (λ = 488 нм, где Ln = Pr, Nd, Eu) в органических растворителях. Наблюдаемое изменение формы сигнала ЯМР было проинтерпретировано как вырожденный ОФП, обусловленный фотоиндуцированной конформационной инверсией молекул S вследствие фото-возбуждения комплексов. Полученные результаты и разрабатываемые методики могут помочь в понимании механизмов циклических фотохимических реакций в живых системах (например, при восприятии световой информации, фотосинтезе и при фотодинамической терапии) и могут быть полезными для развития новых медицинских технологий.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта № 14-03-00386-а РФФИ.

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ МАГНЕТИЗМ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ

Н.Н. Ефимов, В.М. Новоторцев
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия
nnefimov@narod.ru

Одно из наиболее интенсивно развивающихся в настоящее время направлений исследований комплексов лантанидов – поиск новых эффективных молекулярных магнетиков (single-molecule magnets, SMMs). Для таких соединений характерна способность сохранять в течение некоторого времени остаточную намагниченность при отключении внешнего магнитного поля [1], т.е. так называемая медленная магнитная релаксация. Интерес к поиску и исследованию новых эффективных SMMs обусловлен потенциальной возможностью их использования в качестве альтернативы классическим магнитным материалам, например, как основы элементов магнитной памяти, записи и хранения информации [2].

К числу важнейших характеристик индивидуального молекулярного магнетика относятся величины энергетического барьера перемагничивания (Δ_{eff}/k_B) и времени наискорейшей релаксации (τ_0), характеризующие, соответственно, термодинамический и кинетические аспекты процесса релаксации намагниченности. Тем не менее, большинство современных исследований преимущественно ориентированы на увеличение высоты Δ_{eff}/k_B. Проведенные как теоретические [3], так и экспериментальные [4] исследования свидетельствуют об определяющем влиянии на SMM-свойства конкретного комплекса геометрии координационного окружения центрального атома и, в большей степени, симметрии поля лигандов. В свою очередь, последняя определяется природой и взаимным расположением лигандов. Достаточно важной характеристикой конкретного SMM является также его устойчивость (в первую очередь, химическая и термическая), т.к. именно она определяет возможность дальнейшего практического использования этого соединения. Например, один из самых

эффективных молекулярных магнетиков [5], известный в настоящее время, хоть и демонстрирует впечатляющие характеристики SMM (Δ_{eff}/k_B = 1839 K), является химически неустойчивым соединением.

Таким образом, дальнейшее развитие подходов к направленному варьированию качественного и количественного состава координационного окружения для каждого семейства координационных соединений, а также получение стабильных соединений представляют несомненный интерес с точки зрения модификации их SMM свойств.

В докладе обсуждаются причины проявления координационными соединениями лантанидов свойств SMM. Приведен сравнительный обзор современного состояния исследований в области молекулярного магнетизма комплексов Ln. Обсуждается влияние на свойства SMM важнейших факторов, а именно природы Ln^{3+} и важнейших структурных особенностей (строение металлоостова, конфигурации координационного окружения).

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант 14-13-00938.

1. Sessoli R. Strategies towards single molecule magnets based on lanthanide ions. // Coord. Chem. Rev. 2009., V. 253., P. 2328–2341.

2. Bartolomé J. (Ed.) Molecular magnets physics and applications. Berlin, Heidelberg: Springer. 2014., XVI., 395 p.

3. Rinehart J.D. Exploiting single-ion anisotropy in the design of f-element single-molecule magnets // Chem. Sci. 2011., V. 2., P. 2078–2085.

4. Gavrikov A.V. Yb^{3+} can be much better than Dy^{3+}: SMM properties and controllable self-assembly of novel lanthanide 3,5-dinitrobezoate-acetylacetonate complexes // Dalton trans. 2018., V. 47., P. 6199–6209.

5. Guo F.S. A dysprosium metallocene single-molecule magnet functioning at the axial limit // Angew. Chem. Int. Ed. 2017., V. 56., P. 1–6.

ВОЗМОЖНОСТИ РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С РАЗЛИЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ И ПОЛИМЕРНЫМИ МАТРИЦАМИ

А.В. Козинкин
НИИ физики Южного федерального университета,
г. Ростов-на-Дону, Россия
veles777@list.ru

Методами рентгеновской эмиссионной и абсорбционной спектроскопии исследованы различные композитные материалы с различными наночастицами и полимерными матрицами и установлены изменения состава, электронного и атомного строения наночастиц в зависимости от переходного металла, его концентрации в композитном материале и выбора различных полимерных матриц.

Установлено, что взаимодействие химически активных поверхностных атомов наночастиц металлов с атомами окружения конденсированных сред может приводить к изменению состава, электронного и атомного строения наночастиц, которые зависят от выбора атома металла наночастицы, состава легких атомов в полимерной матрице, в которой стабилизируется рост наночастиц, концентрации атомов металла в композитном материале, а также от той среды, в которой синтезируется композитный материал.

При образовании наночастиц переходных металлов в полиэтиленовой и парафиновой матрице внешний сферический слой содержит оксиды металлов, в политетрафторэтиленовой матрице – фториды металлов, в матрице стирола – карбиды металлов, в поликарбосилановой матрице – силициды металлов.

Например, при концентрации основной фазой до 30 мас. % Fe в полиэтилене в составе наночастицы находится оксид железа. При концентрациях железа более 40 мас. % в основном образуются карбидные наночастицы. Предложены модели строения наночастиц.

Работа частично выполнена в рамках реализации Базовой части госзадания в сфере научной деятельности (проект 3.6105.2017/БЧ).

СИНТЕЗ, ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КАРБОКСИЛАТОВ МЕДИ ХЕЛАТИРОВАННЫХ ПОЛИПИРИДИНАМИ И ИХ ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ

В.А. Жинжило[1], И.Е. Уфлянд[1], Г.И. Джардималиева[1], В.А. Шершнев[2], Н.Д. Голубева[2]

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

[2]Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия

i06993@yandex.ru

Макромолекулярные комплексы на основе непередельных карбоксилатов привлекают внимание исследователей поскольку обладают важными свойствами как катализаторы, лекарственные препараты, прекурсоры для формирования полифункциональных материалов [1]. В зависимости от структуры карбоновой кислоты и координационной геометрии металла, направленности связей донорных атомов возможно получение различных по геометрии полимеров. Нами получены и изучены некоторые свойства металлокомплексов на основе меди, β-фенилакриловой кислоты и гетероциклических соединений: 2,2'-дипиридила, 2,2',6',2''-терпиридина.

Комплексы получали внося во взвесь циннамата меди в спирте спиртовый раствор соответствующего лиганда. При отгоне части растворителя и последующем медленном охлаждении из раствора полученного хелатированием циннамата меди 2,2',6',2''-терпиридином выпадают темно-зеленые кристаллы, легко выветривающиеся даже при непродолжительном нахождении на воздухе при комнатной температуре. В случае с 2,2'-дипиридилом выпадает мелкокристаллический осадок. Результаты ИК-спектроскопического изучения позволяют установить следующее:

- в области 3060 $см^{-1}$ расположена средняя широкая полоса, соответствующая валентным колебаниям С–Н связей в ароматическом ядре;

- 1640 $см^{-1}$ – сильная полоса поглощения, соответствующая колебаниям C=C связей в алифатическом радикале типа >C=C<, полоса стабильно проявляется и не претерпевает существенных изменений независимо ни от природы металла-комплексообразователя, ни от его валентного состояния в данных условиях;
- в районе 1570 $см^{-1}$ и 1380 $см^{-1}$ прослеживаются две сильные полосы поглощения, характерные соответственно для валентных симметрических колебаний карбоксилат-ионов и ассиметрических валентных колебаний карбоксилат-ионов, $\Delta\nu$=190;
- полоса поглощения в области 1416 $см^{-1}$ средней интенсивности соответствует скелетным колебаниям C–H и C–N связям ароматического ядра.

Карбокислат-ион может координироваться с металлами как монодентатный лиганд в анти- или симм-конфигурации, а кроме этого карбоксилатная группа может проявлять бидентатно-циклический (хелатный) и бидентатно-мостиковый характер. Монодентатные комплексы имеют значения $\Delta\nu$ ($\nu_{асс}$ COO^- – $\nu_{симм}$ COO^-) заметно больше, чем в ионных соединениях, в то время, как бидентатные комплексы характеризуются гораздо меньшими значениями $\Delta\nu$, что позволяет предположить реализацию монодентатного характера карбоксилат-иона в полученных комплексах.

Термолиз протекает в несколько стадий. На первой стадии происходит отщепление молекул растворителя. Далее быстро следуют последовательно друг за другом вторая и третья стадии при температурах 230–250°C, в ходе которых происходит элиминирование металла в виде наноразмерных частиц, декарбоксилирование и радикальная полимеризация. В конечном продукте термолиза нанокристаллиты металла оказываются связанными в азотсодержащей полимерной матрицей.

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.

РЕНЕССАНС НИЗКОПОЛЬНЫХ ФУРЬЕ-СПЕКТРОМЕТРОВ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

Г.А. Калабин, В.Г. Васильев
Российский университет дружбы народов, г. Москва, Россия
kalabinga@mail.ru

Текущее десятилетие в спектроскопии ЯМР высокого разрешения характеризуется возрождением интереса к применению экономичных настольных мультиядерных Фурье-спектрометров с рабочими частотами для протонов 40–90 МГц для решения разнообразных аналитических задач и мониторинга процессов в химии, нефтехимии, фармацевтике, медицине (метаболомика биофлюидов). Это обусловлено созданием новых магнитных материалов для компактных постоянных магнитов весом от 5 кг (45 МГц для ^{1}H) и более, развитием элементной базы микроэлектроники и автоматических систем обеспечения высокой однородности магнитного поля для ампул стандартного (d = 5 мм) размера, многоимпульсных методик градиента магнитного поля и т.д. Такие спектрометры значительно отличаются от своих предшественников 50-х – 70-х годов XX века по чувствительности, размерам, весу, многофункциональности, автоматизированности и т.д. при сохранении оптимальной разрешающей способности (от 0,2 Гц). Это обеспечивает их привлекательность для исследовательских, индустриальных и образовательных целей.

Рассмотрены особенности низкопольных спектрометров ЯМР производства Spinsolve (Новая Зеландия + Германия), picoSpin (США), Nanalysis (Канада) и Oxford Instruments (Великобритания), возможности которых оценены по рекламной информации, оригинальным публикациям, наконец, результатам собственных работ.

Особое внимание уделено нашим результатам, первоначально полученным на высокопольных спектрометрах с рабочими частотами для ядер ^{1}H 600 и 400 МГц, а затем адаптированным к низкопольным спектрометрам. Это позволило наиболее четко оценить особенности последних, связанные с их пониженной чувствительностью, перекрыванием спиновых

мультиплетов ввиду «сжатия» спектров, т.е. понижением их информативности. Если первая причина существенно ограничивает возможности регистрации количественных спектров ЯМР ^{13}C, не создавая принципиальных трудностей регистрации 1D и 2D-спектров ^{1}H или ^{19}F, то вторая усложняет интерпретацию спектров ЯМР ^{1}H сложных объектов, таких как нефть и нефтепродукты, лигнин, экстракты из природного растительного сырья, биологические жидкости. Показано, как можно использовать спектры ЯМР ^{1}H нефтей и нефтепродуктов для количественного определения в них различных протонсодержащих структурных фрагментов, а также ароматических и олефиновых атомов углерода. Рассмотрен вопрос выявления фальсификации биологически активных добавок внесением в них индивидуальных, обычно синтетических, компонентов. Предложена методология бесстандартного скрининга качества фармацевтических препаратов. Создан новый метод определения содержания в биологически активных добавках некоторых групп действующих веществ. Предложены новые методики идентификации и определения содержания олигопептидных препаратов в водных растворах, аутентификации натуральности вин, определения природы и технических характеристик растительных жиров и масел.

Представлены рекомендации по предпочтительности отдельных типов аппаратуры для различных направлений использования.

НИЗКОПОЛЬНАЯ ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР ^{1}H В АНАЛИЗЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ: ОПРЕДЕЛЕНИЕ АРОМАТИЧНОСТИ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Н.А. Комаров[1], Г.А. Калабин[2], А.Н. Комаров[3], Б.Р. Садыков[2]

[1]ООО «Ильский НПЗ», п. Ильский, Россия

[2]Российский университет дружбы народов, г. Москва, Россия

[3]Нефтегазовая компания «Сахалин Энерджи», г. Южно-Сахалинск, Россия

kalabinga@mail.ru

Одна из важнейших характеристик нефти и нефтепродуктов – содержание в них ароматических атомов углерода (C_{Ar}), которое помимо технической и технологической имеет экологическую важность ввиду токсичности этих соединений. Более 10 лет ввоз в ЕС нефтепродуктов квотирован по C_{Ar} регламентом REACH [1].

Единственный прямой метод измерения C_{Ar} в углеводородах – количественная спектроскопия ЯМР ^{13}C, а общепринятой методикой его определения в нефтепродуктах является протокол ASTM D 5292-99, недостатки которого существенно ограничивают его применение:

- Необходимость высокочувствительного спектрометра ЯМР ^{13}C, что неудобно в промышленных условиях;
- Длительность измерительного цикла значения C_{Ar} – несколько часов;
- Высокий предел допустимой погрешности (±4% для одного измерения из двадцати);
- Необходимость регистрации дополнительно спектра ЯМР ^{1}H раствора аналита.

Это мотивировало нас на оптимизацию методики ASTM и создание новой методики расчета C_{Ar} из спектра ЯМР ^{1}H.

В спектрах ЯМР ^{1}H нефти, ее любых фракций и вторичных продуктов наряду с H_{Ar} легко могут быть измерены интегральные интенсивности сигналов протонов всех других фрагментов: H_{ol} (олефиновых) в диапазоне δ = 4,5–6,0 м.д.; H_{α} (атомы водорода фрагментов CH_n, непосредственно связанных с ароматическим кольцом) при δ = 2,0–4,0 м.д.; H_{β} (атомы водорода β-метильных, β- и

далее метиленовых и метиновых фрагментов) при δ = 1,0–2,0 м.д.; Hγ (атомы водорода метильных групп) при δ≤1,0 м.д. [2]. Если так, интенсивность сигнала протонов фрагментов в α-положении отражает степень замещения протонов у C_{Ar} sp^3-углеродными атомами. Из спектров ЯМР ^1H и ^{13}C мы определили C_{Ar} для 70 образцов бензинов, дизельных и печных топлив, мазутов и гудронов и нашли взаимосвязь C_{Ar} из ЯМР ^{13}C с дескрипторами из спектров ЯМР ^1H:

$$C_{Ar'} = -10,5(\pm1,6) + 3,455(\pm0,202)H_{Ar} + 0,503(\pm0,092)H_{\alpha} + 0,178(0,025)H_{\beta} \quad (1)$$

$$R^2 = 0,969,\ S = 0,009,\ n = 70$$

Полученные результаты инициировали адаптацию этого способа оценки C_{Ar} к спектрометру «Pulsar» с рабочей частотой 60 МГц. Зарегистрированы спектры ЯМР ^1H дополнительной серии из 20 образцов, включающих нефть, бензин, керосин, дизельное топливо, газойль, мазут. Значения интегральных интенсивностей сигналов H_{Ar}, H_{α}, H_{β} и H_{γ}, в пределах 2% совпали с таковыми, измеренными на частоте 600 МГц.

Между значениями C_{Ar}, измеренным и на частоте 150 МГц и фрагментным составом из спектра ЯМР ^1H на частоте 60 МГц статистически значимой оказалась следующая связь:

$$C_{Ar'} = 8,3(\pm4,9) + 2,15(\pm0,69)H_{Ar} + 0,62(\pm0,20)H_{\alpha} - 0,18(\pm0,09)H_{\gamma} \quad (2)$$

$$R^2 = 0,990,\ S = 0,005,\ n = 20$$

Включение в уравнение полученных нами ранее значений незначительно меняет вид полилинейной связи:

$$C_{Ar'} = 7,0(\pm0,9) + 3,06(\pm0,17)H_{Ar} + 0,42(\pm0,09)H_{\alpha} - 0,17(\pm0,02)H_{\gamma} \quad (3)$$

$$R^2 = 0,974,\ S = 0,008,\ n = 102$$

Полученное соотношение рекомендовано для быстрой полуэмпирической оценки C_{Ar} в нефти и ее фракциях первичной переработки с погрешностью не более 2% в промышленных условиях за несколько минут на любом спектрометре ЯМР ^1H на рабочей частоте 60 МГц.

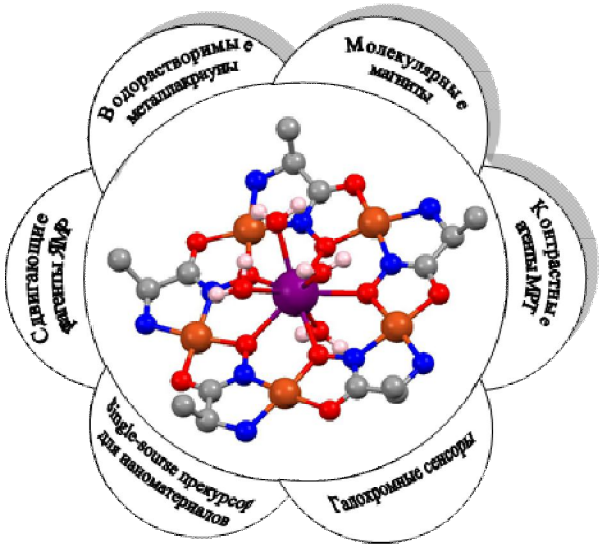
1. Official J. Eur. Union. 2006., 12., L 396.

2. Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М: «Химия». 2000., 408 с.

ПОЛИЯДЕРНЫЕ МЕТАЛЛАМАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ Cu(II)–Ln(III) КОМПЛЕКСЫ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

М.А. Каткова, Г.С. Забродина, Г.Ю. Жигулин, С.Ю. Кетков
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, г. Нижний Новгород, Россия
marina@iomc.ras.ru

Полиядерные металламакроциклические соединения на основе аминогидроксиматных лигандов представляют новый класс координационных соединений, структурно напоминающих краун-эфиры. Особенностью строения рассматриваемых нами водорастворимых 15-МС-5 комплексов Cu(II)-Ln(III) [1] является наличие плоского металламакроцикла, состоящего из пяти ионов Cu(II) и пяти аминогидроксиматных лигандов, координационно связанных с центральным ионом лантаноида(III). Исследованные спектральные свойства открывают возможности использования таких систем в качестве сдвигающих реагентов ЯМР, контрастных агентов МРТ и галохромных сенсоров.



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-13-00356).

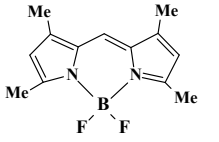
1. Каткова М.А. Водорастворимые полиядерные металламакроциклические комплексы меди(II) и редкоземельных элементов(III) на основе аминогидроксамовых кислот // Коорд. химия. 2018., Т. 44., № 2., С. 135–150.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ СТРУКТУРНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДИПИРРОМЕТЕНАТОВ БОРА(III)

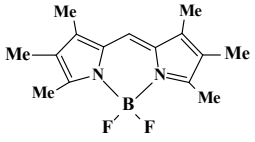
А.Ю. Критская, М.Б. Березин, Е.В. Антина, Н.А. Бумагина
Институт химии растворов РАН, г. Иваново, Россия
AYNikonova@mail.ru

Одной из наиболее актуальных задач современных химии и фотоники является создание на основе координационных соединений дипиррометенов с бором(III) (BODIPY) новых люминесцентных красителей с улучшенными характеристиками спектрально-люминесцентных свойств, требуемыми для эффективного использования в качестве фотосенсибилизаторов, в том числе, в фотодинамической терапии, флуоресцентных маркеров и сенсоров, ограничителей интенсивного лазерного излучения и др. Для практического использования важны представления о механизмах и количественных характеристиках процессов фото- и термодеструкции дипиррометеновых красителей в зависимости от особенностей их молекулярного строения, природы среды, характеристик поглощаемых квантов света и пр.

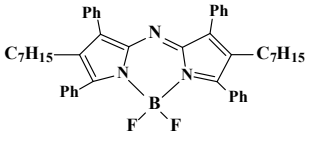
В связи с этим цель настоящей работы заключалась в исследовании влияния различных типов структурной модификации дипиррометенового остова на фотохимические свойства в растворах и термостабильность в твердой фазе BF_2-дипиррометенов.



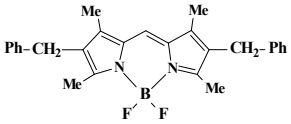
1



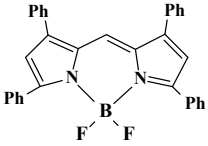
2



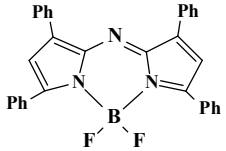
3



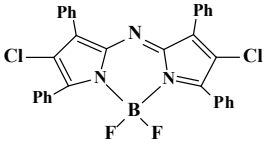
4



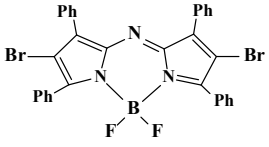
5



6



7



8

Дифторбораты алкил- и фенилзамещенных 2,2'-дипиррометенов (BODIPY **1**–**5**) характеризуются интенсивным поглощением (lg ε = 4,99), высокими (от 38% до 100%) значениями квантового выхода флуоресценции. Введение в β-положения пиррольных фрагментов молекулы алкильных или ароматического бензильного заместителей (BODIPY **2**–**4**) вызывают существенный (20–31 нм) батохромный сдвиг интенсивных полос в спектрах поглощения и испускания по сравнению с незамещенным 4,4′-аналогом **1**. Введение четырех фенильных заместителей (BODIPY **5)** в пиррольные ядра дает еще больший (до 60–96 нм) батохромный сдвиг интенсивных полос поглощения и флуоресценци, не изменяя квантовый выход флуоресценции.

Замена метинового *мезо*-спейсера на атом азота (BODIPY **6**) является эффективным способом смещения ЭСП (до 136–151 нм) и флуоресценции (до 158–170 нм) комплексов в область фототерапевтического окна, при этом заметно снижается квантовый выход флуоресценции. Галогенирование β-позиций пиррольных циклов тетрафенил-аза-BODIPY практически не влияет на положение максимумов полос поглощения и флуоресценции, но существенно снижает квантовый выход флуоресценции для BODIPY **8.**

BODIPY **1–8** являются фотостабильными соединениями. При УФ-облучении (365 нм) комплексы подвергаются полной деструкции с периодами полураспада от 15 до 42 часов. Наиболее фотостабильными являются незамещенный BODIPY **1** и бензильный BODIPY **3**.

Алкилзамещенные BODIPY **1–4**, 1,3,5,7-тетрафенил-BODIPY **5** и *мезо*-аза-1,3,5,7-тетрафенил-BODIPY **6** термически стабильны до 258,5–361,3 °C. Наибольшее (до 100 град) увеличение термической стабильности достигается путем замены в 1,3,5,7-положениях дипиррометенового остова метильных групп (BODIPY **1**) на фенильные (BODIPY **5**). Установлена общая тенденция понижения термостабильности BODIPY при уменьшении степени и симметрии алкилирования хромофорного лиганда, а также размеров углеводородных цепочек алкильных заместителей.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ Fe^{III} С ИОНАМИ s-, d- ИЛИ f-МЕТАЛЛОВ

И.А. Луценко[1], М.А. Кискин[1], В.К. Имшенник[2], Ю.В. Максимов[2], А.А. Сидоров[1], И.Л. Еременко[1]

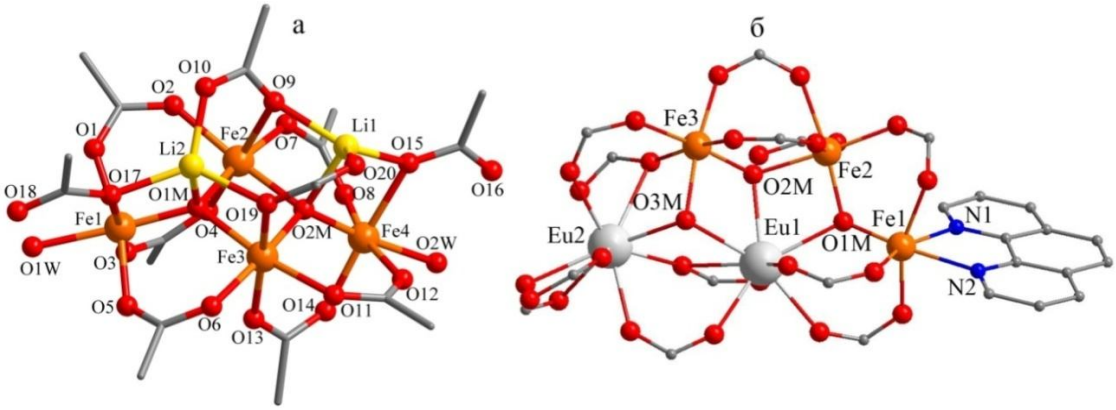
[1]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия

[2]Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва, Россия

irinalu05@rambler.ru

Сочетание ионов различных металлов в структуре комплекса вместе с выбором определенных лигандов, играющих роль структурных звеньев и/или дополнительных каналов передачи энергии, позволяет варьировать пространственное и электронное строение соединений и, тем самым, получать системы с интересными и нетривиальными свойствами (магнитными, оптическими, каталитическими и др.).

В представляемой работе получены пивалатные гетерометаллические комплексы Fe^{III} различной ядерности с ионами *s*-, *d*- или 4*f* металлов: $[Fe_4Li_2(O)_2(Piv)_{10}(H_2O)_2]$ (**I**) [1] (см. рисунок), $[Fe_2Ni(O)(Piv)_6{\cdot}Et_2O{\cdot}2H_2O]$ (**II**), $[Fe_2Ni(O)(Piv)_6{\cdot}phen{\cdot}H_2O]$ (**III**), $[Fe_2Ni_2(OH)_2(Piv)_8{\cdot}phen_2]$ (**IV**), $[Fe_3Zn_2(O)_2(Piv)_9{\cdot}phen]$ (**V**), $[Fe_2Zn_4(O)_2(Piv)_{10}]$ (**VI**) [2], $[Fe_2Mn_4(O)_2(Piv)_{10}(HPiv)_4]$ (**VII**), $[Fe_4Mn_2(O)_2(Piv)_{12}(O_2CH_2)(HPiv)_2]$ (**VIII**) [3], $[Fe_4Zn_3(O)_3(Piv)_{12}{\cdot}H_2O]$ (**IX**), $[Fe_8Cd(\mu\text{-}OH)_8(Piv)_{18}]{\cdot}Et_2O$ (**X**), $[Fe_3Eu_2(O)(OH)_2(Piv)_{11}(Hpiv)\ (1,10\text{-phen})]$ (**XI**) (см. рисунок).



Примеры Fe(III)-*s* **I** (а) и Fe(III)-*f* **XI** (б) организации

Для выделенных соединений исследованы состав, строение и физико-химические свойства методами РСА, РФА, ИК-спектроскопии, магнитной восприимчивости и спектроскопии Мессбауэра.

В докладе будут рассмотрены методы подходов к синтезу представленных комплексов, особенности их строения и магнитных свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 14-23-00176).

1. Lutsenko I.A., Kiskin M.A., Efimov N.N. *et. al*. New heterometallic pivalates with Fe(III) and Zn(II) atoms: synthesis, structures, magnetic and thermal properties // Polyhedron. 2017., V. 137., P.165–175.

2. Луценко И.А., Кискин М.А., Имшенник В.К. и др. Новый подход к синтезу полиядерных гетерометаллических пивалатов с атомами железа и марганца // Коорд. химия. 2017., Т. 43., № 6., С. 323–329.

3. Луценко И.А., Кискин М.А., Александров Г.Г. и др. Химическая сборка гетероядерного пивалатного комплекса с ионами Li^{I} и Fe^{III} // Известия Акад. наук. сер. хим. 2018., № 3., С. 449–454.

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ V(IV) И Cu(II) С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ ПО ДАННЫМ ИМПУЛЬСНОГО ЭПР

А.В. Ротов, А.Г. Бейрахов, Е.А. Уголкова, Н.Н. Ефимов, В.В. Минин

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

rotov@igic.ras.ru

В докладе приводятся литературные и оригинальные данные стационарного и импульсного ЭПР замороженных растворов комплексных соединений ванадия и меди с имидозолом и гидроксамовыми кислотами. Основное внимание уделяется изучению огибающей спада электронного спинового эха (ESEEM), которое позволяет анализировать сверхтонкое взаимодействие неспаренного электрона с ядрами лигандного окружения и параметры ЯКР атомов азота. Частоты ядерного квадрупольного резонанса ядер ^{14}N могут модулировать спад эха при условии компенсации ядерного зеемановского взаимодействия сверхтонким, $g_n\beta_n HI = IA(^{14}\mathrm{N})S$ $(2\nu_L = A_{iso})$.

Анализ данных ЯКР позволяет оценить и сравнить величину изотропной константы сверхтонкого взаимодействия для атомов азота в комплексах ванадия и меди с гидроксамовыми кислотами. Известно, что степень делокализации неспаренного электрона центрального атома на лиганды в комплексах меди больше чем в комплексах ванадия, однако константа сверхтонкого взаимодействия $A_{iso}(^{14}\mathrm{N})$ в комплексах ванадия больше. У комплекса CuL_2, L = $R_1N(O)$-$(O)CR_2$; R_1 = *трет*-Bu, R_2 = Me и аналогичного комплекса ванадила по данным расчета расширенным методом Хюккеля вклады орбиталей атомов лигандов в состав верхней полузаполненой молекулярной орбитали комплексов существенно различаются. В соединении меди электронная плотность неспаренного электрона локализована на атоме металла и атомах кислорода лигандов, а в комплексе ванадила она в основном на центральном атоме и малая ее доля локализована равномерно на всех других атомах хелатного цикла.

СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С N-МЕТИЛБЕНЗОИЛ И N-ТРЕТБУТИЛБЕНЗОИЛ ГИДРОКСАМОВЫМИ КИСЛОТАМИ ПО ДАННЫМ РСА И ЭПР

А.В. Ротов, И.А. Якушев, А.Г. Бейрахов, Е.А. Уголкова, Н.Н. Ефимов, В.В. Минин

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

rotov@igic.ras.ru

Методом РСА изучено строение двух соединений CuL_2, $L = R_1N(O)–(O)CR_2$; $R_1 = Me$, $R_2 = Ph$ (**I**) и $R_1 = трет\text{-}Bu$, $R_2 = Ph$ (**II**). По данным РСА соединение I имеет полиядерное строение. Координационный полиэдр атомов меди – тетрагональная бипирамида, образованная четырьмя атомами кислорода двух транс-координированных гидроксаматных лигандов в экваториальной плоскости и двумя мостиковыми атомами кислорода в аксиальных позициях. В моноядерном соединении II гидроксаматные лиганды также находятся в транс-положении. Спектры ЭПР замороженных растворов I и II в толуоле регистрировались на радиоспектрометре Bruker Elexsys – E680X при T = 80 K. Параметры спиновых гамильтонианов, описывающих спектры ЭПР, приведены в таблице.

Таблица 1

Данные спектров ЭПР

Соединение	g_z	g_x	g_y	$A\times10^{-4}$ см$^{-1}$	$B\times10^{-4}$ см$^{-1}$	$C\times10^{-4}$ см$^{-1}$	Концентрация, %
I димер	2,233	2,029	2,060	177,6	12,9	33,6	69
I А	2,227	2,048	2,046	196,1	11,7	12,6	13
I Б	2,225	2,049	2,039	199,1	24,1	17,0	18
II А	2,235	2,054	2,053	204,2	24,2	23,7	59
II Б	2,243	2,077	2,044	187,5	6,53	36,2	41

По данным ЭПР в замороженном растворе соединение I присутствует в виде димерной формы и двух мономерных форм. В растворе соединения II регистрируются только мономеры.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СПИНОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ МЕТАЛЛОВ С РЕДОКС-АКТИВНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ 1,10-ФЕНАНТРОЛИНА

А.Г. Стариков, В.И. Минкин
НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия
andr@ipoc.sfedu.ru

Возможность управления магнитными свойствами комплексов переходных металлов посредством внешних воздействий делает их подходящими строительными блоками для структурного дизайна элементной базы устройств молекулярной электроники и спинтроники [1]. Одним из распространенных лигандов, с которым получены разнообразные комплексы железа и кобальта, демонстрирующие спиновые переходы, является 1,10-фенантролин. Модификация этого соединения *о*-хиноновой или *о*-дииминохиноновой группами открывает перспективы получения биметаллических структур с необычными магнитными свойствами.

В настоящей работе при помощи метода DFT изучены спиновые переходы изомеров комплексов, включающих бис-хелаты кобальта и железа, соединенные линкерными 1,10-фенантролин-5,6-дионовым и 1,10-фенантролин-5,6-дииминовыми лигандами. Установлено влияние спиновых состояний и редокс-форм металлов и лигандов на характер обменных взаимодействий. Исследована зависимость устойчивости конформационных изомеров гетерометаллических комплексов от типа редокс-активной группы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-13-00573).

1. Halcrow M.A. Spin-Crossover Materials: Properties and Applications. John Wiley & Sons: Chichester. 2013.
2. Minkin V.I., Starikova A.A., Starikov A.G. Quantum chemical modeling of magnetically bistable metal coordination compounds. Synchronization of spin crossover, valence tautomerism and charge transfer induced spin transition mechanisms // Dalton Trans. 2016., V. 45., № 30., P. 12103–12113.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ТРЕХЪЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ С БИС-ХЕЛАТНЫМ ЛИНКЕРОМ

А.А. Старикова

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

alstar@ipoc.sfedu.ru

Поиск металлокомплексов, пригодных для разработки устройств молекулярной электроники и спинтроники, является актуальным направлением координационной химии. Гетерометаллические соединения, содержащие слабосвязанные парамагнитные центры, разделённые линкерами, могут найти применение при разработке спиновых кубитов – логических элементов квантовых компьютеров [1]. Для конструирования последних мы предлагаем использовать механизм магнитной бистабильности – спин-кроссовер (СКО) [2], заключающийся в переходах между высоко- и низкоспиновыми состояниями иона металла и редокс-изомерию или валентную таутомерию (ВТ), обусловленную обратимым переносом электрона между металлом и лигандной системой. С использованием метода теории функционала плотности выполнено квантово-химическое моделирование серий трехъядерных комплексов, центральной частью которых выступает бис-хелат, а внешние положения занимают металлосодержащие фрагменты, способные претерпевать СКО или ВТ. Посредством варьирования природы атома металла и лигандной части бис-хелата, а также типа терминальных фрагментов выявлены соединения, обладающие свойствами спиновых кубитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-33-60019).

1. Aromí G., Aguilà D., Gamez P., Luis F., Roubeau O. Design of magnetic coordination complexes for quantum computing // Chem. Soc. Rev. 2012., V. 41., № 2., P. 537–546.

2. Halcrow M.A. Spin-crossover materials: properties and applications. John Wiley & Sons: Chichester. 2013.

ИЗУЧЕНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИМАНТРЕНА, СОДЕРЖАЩИХ ТИАЗОЛИДИНЫ В БОКОВОЙ ЦЕПИ, СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ АНАЛИЗА

Л.Н. Телегина, Е.С. Келбышева, М.Г. Езерницкая, Т.В. Стрелкова, Н.М. Лойм

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

popova-ln@mail.ru

Фотохромные соединения представляют собой перспективный класс 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 было показано, что фотохромные системы на основе производных циклопентадиенилмарганец трикарбонила с n- и π-донорными группами также являются эффективными [2, 3]. В настоящей работе впервые было изучено фотохимическое поведение производных цимантрена с тиазолидиновыми фрагментами и возможность создания фотохромных систем на их основе.

С целью изучения фотохимических свойств циматренилтиазолидинов были получены производные тиазолидина, где цимантренильный фрагмент находится при атоме серы или азота. С помощью ИК-, ЯМР- и УФ-спектроскопии установлено, что в результате фотолиза трикарбонильного комплекса марганца **1** образуются два стабильных дикарбонильных хелатных комплекса. В первом случае образуется комплекс **3**, в котором марганец связан с атомом азота гетероцикла, а во втором – соединение **4** со связью между атомами марганца и серы гетероцикла (Схема 1). При этом стоит отметить, что дикарбонильный хелат со связью Mn–N оказывается термодинамически более стабильным, чем комплекс со связью Mn–S. Облучение трикарбонильного комплекса **2** приводит к образованию только одного стабильного дикарбонильного хелата **5**, где атом марганца связан с атомом S

C=S фрагмента, что было показано спектральными методами исследования.

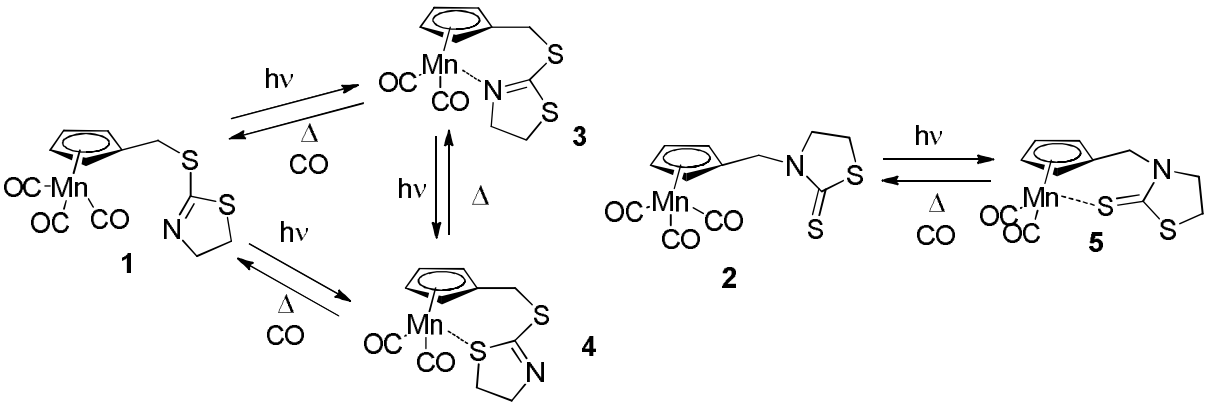


Схема 1

Мониторинг методами ИК-, ЯМР- и УФ-спектроскопии показал, что дикарбонильные комплексы **3** и **4** образуют внутримолекулярную фотохромную пару с временем полупревращения хелата **4** в комплекс **3** в темновой обратной реакции 160 мин.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 17-73-30036.

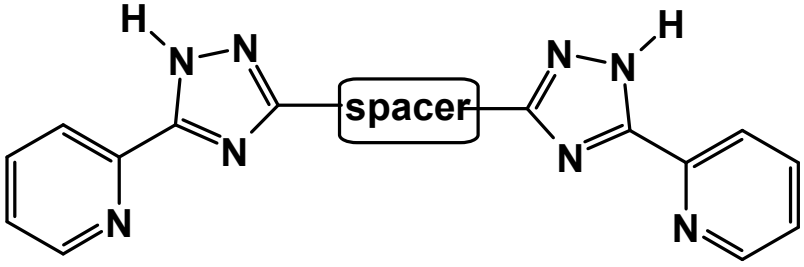
1. Akita M. Photochromic organometallics, a stimuli-responsive system: an approach to smart chemical systems // Organometallics. 2011., V. 30., P. 43.
2. Келбышева Е.С., Телегина Л.Н., Годовиков И.А., Стрелкова Т.В., Езерницкая М.Г., Локшин Б.В., Лойм Л.Н.. Фотохромные превращения в ряду цимантрениламидов // 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.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СПЕЙСЕРИРОВАННЫХ 1,2,4-ТРИАЗОЛОВ

В.Ф. Шульгин, А.Н. Гусев, И.О. Рюш
Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского,
г. Симферополь, Россия
shulvic@gmail.com

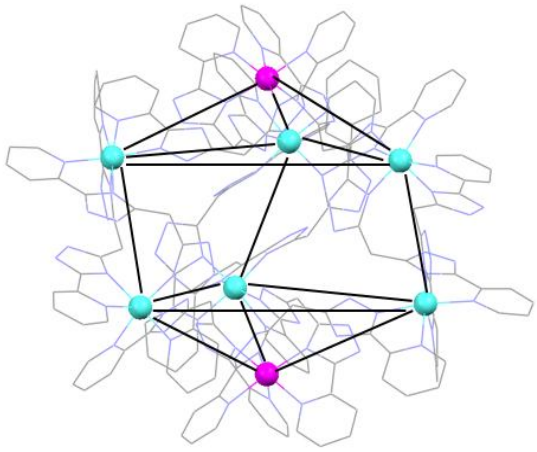
В последние годы повышенный интерес исследователей вызывает целенаправленное получение координационных соединений с заданными свойствами, создание которых требует не только изучения физико-химических характеристик, но и поиск корреляций между их строением и свойствами. Решение таких задач выдвигает на первый план проблемы молекулярного дизайна лигандов, которые в значительной мере определяют строение целевых продуктов и их свойства. При этом все большее внимание при исследовании координационных соединений уделяется возможности их реального применения в материаловедении, что накладывает ряд дополнительных требований к конечным продуктам: простота получения, низкая себестоимость, надежность и долговечность при эксплуатации.

В настоящем сообщении описаны результаты исследования координационных соединений спейсерированных 5-пиридил-1,2,4-триазолов с катионами некоторых 3d- и 4f-металлов.



Результаты исследования показывают, что строение полученных координационных соединений определяется рядом факторов, среди которых длина полиметиленового спейсера, природа катиона металла и его противоиона, а также условия синтеза. Методами рентгеноструктурного анализа установлено, что наряду с простыми моноядерными комплексами пиридил-1,2,4-триазолилалканы образуют биядерные геликаты и

мезокаты, треугольные кластеры и серию комплексов состава M_4L_4, имеющих как тетраэдрическое, так и квадратное строение. Зафиксировано также образование комплексов M_8L_{12} с геометрией ядерного остова в виде двухшапочной призмы (см. рисунок).



Строение восьмиядерного кластера в комплексе нитрата никеля с бис((пиридин-2-ил)-1,2,4-триазол-3-ил)метаном (H_2L) состава $[Ni_8(H_2L)_{12}](NO_3)_{16}$

В большинстве случаев исследуемые триазолилалканы выступают как бис-бидентатные хелатирующие лиганды, а разнообразие геометрических форм определяется гибкостью полиметиленового спейсера, координационным числом, характерным для катиона металла, и возможностями депротонирования триазольного кольца. Методами SQUID-магнетометрии установлено, что в зависимости от структуры комплекса и природы центрального атома магнитные взаимодействия в кластерах 3d-металлов (Fe^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}) варьируют от антиферромагнитных ($-J = 1–100$ cm^{-1}) до ферромагнитных ($J = 2–15$ cm^{-1}). Координационные соединения лантанидов (европий, тербий и диспрозий) демонстрируют характерную для данных ионов фотолюминесценцию в видимой области спектра.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 18-13-00024) и РФФИ (проект 16-03-00386).

ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИПИРРОМЕТЕНАТОВ БОРА И ЦИНКА, ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДЛЯ СОЗДАНИЯ СОВРЕМЕННЫХ ОПТИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

Ю.В. Аксенова[1], А.А. Прокопенко[1], Р.Т. Кузнецова[1], М.Б. Березин[2]

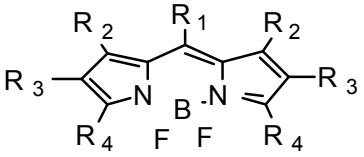
[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия

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

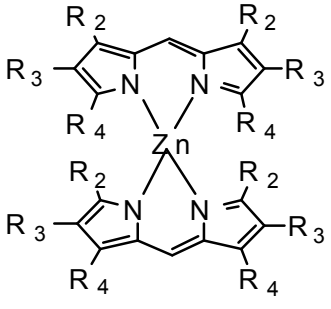
juliya1711@rambler.ru

В последние годы ведутся интенсивные исследования в области фотофизики и фотохимии координационных комплексов дипиррометенов с p- и d-элементами, что объясняется их уникальным набором спектральных свойств и широким диапазоном практического применения. Дипиррометенаты бора и цинка успешно используются в качестве активных сред для перестраиваемых лазеров, флуоресцентных маркеров, хемосенсоров, фотосенсибилизаторов синглетного кислорода [1]. Для создания конкретных оптических устройств необходимо изучение связи физико-химических свойств данных люминофоров со структурой комплексов и природой растворителя для последующего анализа и выработки рекомендаций по их оптимальному использованию.

В данной работе изучались спектральные, генерационные, фотохимические и сенсорные характеристики комплексов бора (BODIPY) и цинка ([Zn(dpm)$_2$]) с дипиррометенами разной структуры. Синтез и проверка на индивидуальность данных соединений проведена методами масс-спектрометрии, ПМР и ИК-спектроскопии в ИХР РАН [2]. В качестве растворителей использовались этанол, циклогексан и этилацетат марки ХЧ.



BODIPY



[Zn(dpm)$_2$]

Полученные результаты показали, что алкил-, циклоалкил-, фенил-, бензил-, мезо-пропаргиламино-замещенные BODIPY могут быть использованы в качестве фотостабильных жидких и твердотельных лазерно-активных сред для видимой и ближней ИК-области (475–687 нм) с КПД до 90%.

Замещение «тяжелыми» атомами брома и йода, а также мезо-аза-замещение приводит к незначительному длинноволновому сдвигу полос поглощения и флуоресценции, увеличению интеркомбинационной конверсии, изменению времени жизни Т-состояний комплексов и появлению долгоживущего излучения. Проведенные исследования зависимости интенсивности данного излучения от состава газовой смеси свидетельствуют о возможности создания сенсорных сред для определения концентрации кислорода при комнатной температуре.

Фотостабильность ряда дипиррометенатов исследовалась под действием излучения второй (532 нм) и третьей (355 нм) гармоник Nd:YAG-лазера. Полученные величины квантовых выходов фотопревращений (10^{-4}) являются достаточными для успешного использования дипиррометеновых комплексов в обсуждаемых оптических устройствах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00284-мол_а.

1. Loudet A., Burgess K. Dyes and their derivatives: syntheses and spectroscopic properties // Chem. Rev. 2007., V. 107., P. 4891–4932.

2. Dudina N.A., Nikonova A.Yu., Antina E.V. et al. Synthesis, spectral-luminescent properties, and photostability of Zn(II) complexes with dipyrrins modified by the periphery and meso-spacer // Chem. Heterocycl. Comp. 2014., V. 49., P. 1740–1747.

3. Kuznetsova R.T., Aksenova Iu.V., Bashkirtsev D.E. et al. Photonics of coordination complexes of dipyrrins with p- and d-block elements for application in optical devices // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2018., V. 354., P. 147–154.

СПЕКТРОСКОПИЯ ЭПР АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ И ТИОЦИАНАТОВ ГАДОЛИНИЯ

К.А. Бабешкин, Н.Н. Ефимов, А.В. Гавриков, Е.А. Уголкова, В.В. Минин, В.М. Новоторцев

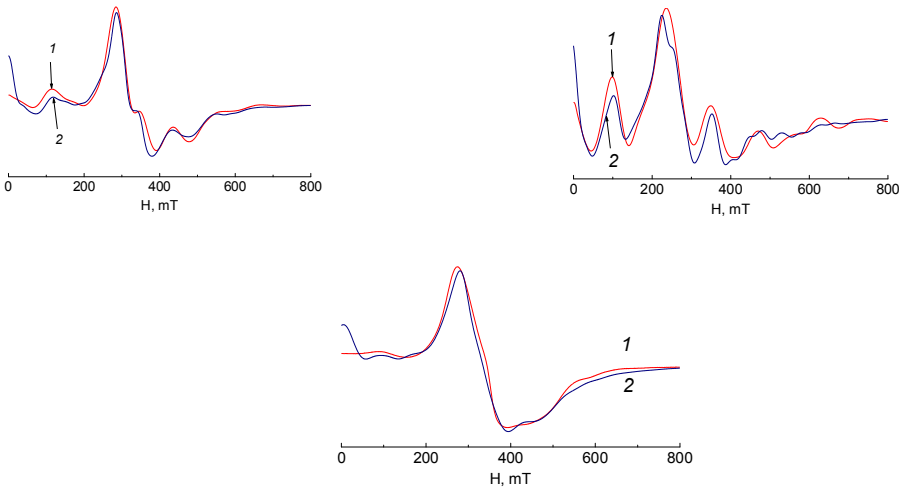
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

bkonstantan@yandex.ru

Интенсивные исследования ацетилацетонатных комплексов лантанидов связаны с проявлением ими ценных функциональных свойств – магнитных, люминесцентных и др. Одно из наиболее актуальных направлений исследования этих соединений связано с поиском новых молекулярных магнетиков (single-molecule magnets, SMMs). Важнейшее свойство таких соединений – способность сохранять остаточную намагниченность в течение некоторого времени после отключения магнитного поля – позволяет использовать их в качестве действующих компонентов в элементах магнитной памяти, квантовых компьютерах и т.д.

Важнейшим критерием, определяющим практическую ценность SMM, является величина энергетического барьера U, определяемая как $U = |D| \times (S^2\text{-}1/4)$ (D – параметр расщепления в нулевом поле, S – спин). Поскольку соединения Gd^{3+} являются удобными объектами исследования спектроскопии ЭПР, а комплексы Dy^{3+} демонстрируют наибольшие из известных величин U, актуальной задачей представляется поиск возможной корреляции между параметром расщепления в нулевом поле (D) для изоструктурных комплексов этих лантанидов.

Объектами исследования являлись следующие комплексы Gd: $[Gd(acac)_3(H_2O)_2]\cdot H_2O$, $[Gd(acac)_3(bpy)]$ и $[Gd(acac)_3(phen)]$. Разработаны методы синтеза данных соединений в виде однофазных образцов. Однофазность подтверждена методом РФА. Определены молекулярные и кристаллические структуры данных соединений. Определение величины параметров D для комплексов Gd производилось из анализа данных спектров ЭПР при комнатной температуре (см. рисунок). Для известных изоструктурных комплексов Dy величины D оценены из литературных данных величин барьеров перемагничивания [1].



Спектры ЭПР комплексов $[Gd(acac)_3(bpy)]*H_2O$ (слева сверху), $[Gd(acac)_3(phen)]*H_2O$ (справа сверху) и $[Gd(acac)_3(H_2O)_2]*H_2O$ (снизу); 1 – экспериментальные данные, 2 – симуляция

При математическом моделировании спектров ЭПР Gd^{+3} (S = 7/2) для учета расщепления в нулевом поле использовали гамильтониан вида:

$$\hat{H} = g\beta(\hat{S}_x H_x + \hat{S}_y H_y + \hat{S}_z H_z) + D\cdot(S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)) + E\cdot(S_x^2 - S_y^2).$$

В таком приближении удается добиться качественного согласия с экспериментальным спектром. Расчеты резонансных полей спиновых гамильтонианов для построения теоретического спектра проводились с помощью метода Белфорда (eigenfield method) [2].

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

1. Chen G.-J., Zhou Y., Jin G.-X. and Dong Y.-B. $[Dy(acac)_3(dppn)]$ C_2H_5OH: construction of a single-ion magnet based on the square-antiprism dysprosium(III) ion // Dalton Trans. 2014., V. 43., P. 16659–16665.

2. Belford G., Belford R.L., Burkhaven J.F. Eigenfields: A practical direct calculation of resonance fields and intensities for field-swept fixed-frequency spectrometers // J. Magn. Res. 1973., V. 11., P. 251.

КОМПЛЕКСЫ НИКЕЛЯ С АЗОМЕТИНАМИ НА ОСНОВЕ 4-ФОРМИЛПИРАЗОЛ-5-ОНА

Ю.И. Балуда[1], А.Н. Гусев[1], Е.В. Брага[1], I. Nemec[2]
[1]Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, г. Симферополь, Россия
[2]Palacky University, Olomouc, Czech Republic
yury.baluda@yandex.ru

Комплексам никеля с основаниями Шиффа уделяется значительное внимание при поиске новых SMMs. Однако большинство известных соединений весьма однотипны и содержат лиганды, являющиеся производными *о*-ванилина или салицилового альдегида [1]; в то же время гетероциклические карбонильные соединения практически не используются. В настоящей работе впервые изучены комплексы на основе ацетата и пивалата никеля с азометинами, полученными конденсацией 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она, взятого в качестве карбонильной компоненты, с 2-аминофенолом (H_2L1) и 2-амино-4-хлорфенолом (H_2L2).

В процессе работы был синтезирован ряд комплексов с общей формулой $[Ni_4L_4(RCOO)_2](Et_3NH)_2$, где: L = L1, R = Me (**1**); L = L1, R = ^{t}Bu (**2**); L = L2, R = Me (**3**); L = L2, R = ^{t}Bu (**4**). Полученные соединения были охарактеризованы методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, спектроскопии диффузного отражения. Образцы комплексов **1**, **2** и **4**, а также лиганда H_2L1 были получены в виде монокристаллов и исследованы методом РСА.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа лиганда H_2L1, он кристаллизуется в енаминной кетонной форме (см. рисунок 1). Комплексные соединения имеют тетраядерное строение (см. рисунок 2). Оксометаллическое ядро образовано четырьмя гексакоординированными ионами никеля, лежащими в вершинах искаженного тетраэдра, и четырьмя тридентатно-мостиковыми фенольными атомами кислорода азометиновых лигандов, также образующими искаженный тетраэдр; в совокупности все восемь атомов образуют псевдокубановый каркас. Наряду с дианионами азометиновых лигандов

центральными атомами координированы также бидентатно-мостиковые карбоксилат-анионы. Расстояния между ионами никеля в кластерах составляют приблизительно 3 Å.

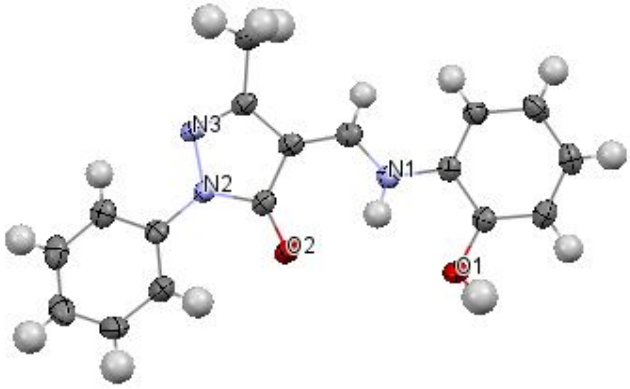


Рис. 1. Структура лиганда H_2L1

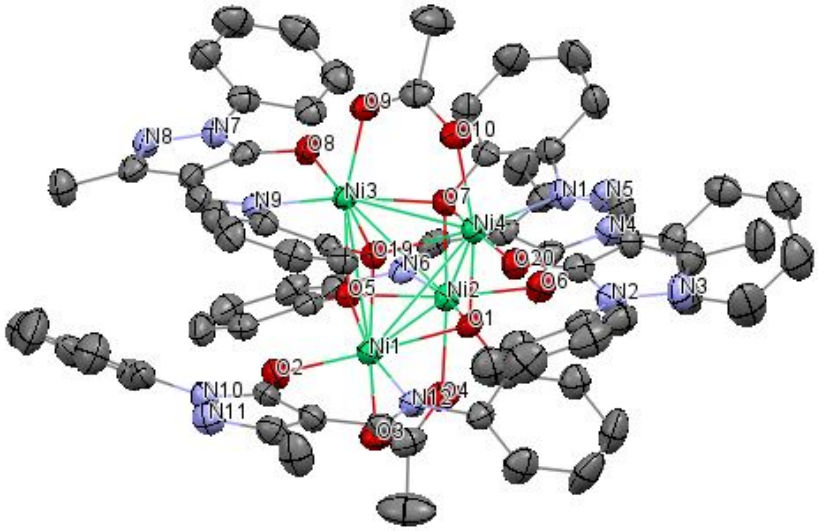


Рис. 2. Структура комплексного аниона $[Ni_4(L1)_4(AcO)_2]^{2-}$

Результаты теоретических расчетов свидетельствуют о высокой магнитной анизотропии данных комплексных соединений, что позволяет ожидать реализацию ими молекулярного магнетизма.

1. Herchel R., Nemec I., Machata M. et al. Solvent-induced structural diversity in tetranuclear Ni(II) Schiff-base complexes: the first Ni_4 single-molecule magnet with a defective dicubane-like topology // Dalton Trans. 2016., V. 45., P. 18622–18634.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ С ПЯТИЧЛЕННЫМИ ГЕТЕРОЦИКЛАМИ И ИХ ПРОИЗВОДНЫМИ

В.А. Бардин, Д.И. Коновалов, А.А. Иванов
Новосибирский государственный университет,
г. Новосибирск, Россия
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
г. Новосибирск, Россия
slava.bard1996@gmail.com

Октаэдрические кластерные комплексы рения с общей формулой $[\{Re_6Q_8\}L_6]^n$, где Q = S, Se, Te, L – терминальный лиганд органической или неорганической природы, n – заряд комплекса, зависящий от заряда L, являются перспективным классом соединений. Благодаря строению кластерного ядра данные комплексы имеют рад физико-химических свойств: рентгеноконтрастность и люминесценция в видимой и ближней ИК-областях. Известно, что на фотохимические свойства этих соединений влияют как внутренние/внешние лиганды L, так и ионное окружение. Терминальные лиганды влияют на люминесценцию в твердом теле и растворе благодаря непосредственному вкладу в электронную структуру комплекса. В свою очередь внешнее ионное окружение влияет на люминесценцию твердого вещества из-за участия в образовании кристаллической решетки комплексного соединения.

В данной работе было исследовано взаимодействие октаэдрических кластерных комплексов рения $Cs_n[\{Re_6Q_8\}X_6]$ (Q = S (n = 4), Se (n = 3), X = Cl, Br, I) с пиразолом, 3-метилпиразолом и 3,5-диметилпиразолом. Таким образом было получено 16 новых соединений, которые были охарактеризованы различными физико-химическими методами: РСА, РФА, ИК-спектроскопия, элементный анализ. Ко всему прочему были изучены люминесцентные свойства для полученных комплексов.

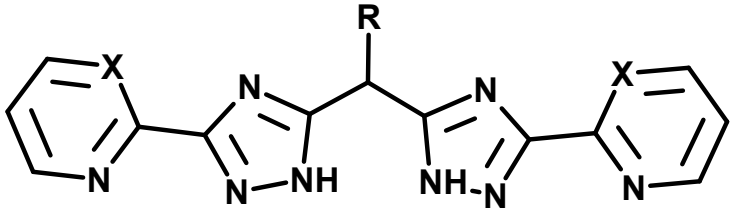
Работа была выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (18-33-00025).

СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ИОННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЛАНТАНИДОВ ПРОИЗВОДНЫМИ ТРИАЗОЛА

Е.В. Брага, А.Н. Гусев
Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского,
г. Симферополь, Россия
braga-yelena@ya.ru, galex0330@rambler.ru

Получение новых высокоэффективных люминофоров на основе комплексных соединений лантанидов является одним из актуальных направлений современной координационной химии. Обычно для сенсибилизации ионной люминесценции f-металлов используют однозарядные органические лиганды, такие как β-дикетоны и карбоновые кислоты. Часто в качестве сенсибилизаторов используют органические гетероциклические производные, такие как бензимидазолы, пиразолы и триазолы. В ряде случаев данные молекулы позволяют увеличить квантовый выход люминесценции до 80–90%, что делает их перспективными объектами для материаловедения.

В настоящем сообщении представлены результаты исследования люминесцентных свойств координационных соединений тербия и европия с биспиридилтриазолилметанами следующего строения:



H_2L^1 - R=H, X=CH; H_2L^2 - R=H, X=N; H_2L^3 - R=CH_3, X=CH

Полученные соединения исследованы методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и люминесцентной спектроскопии. Строение комплексов тербия с L^1 и L^2 установленно по данным РСА (см. рисунки 1 и 2). Комплексы имеют моноядерное строение с девятикоординированным ионом тербия.

Координационные соединения тербия и европия демонстрируют характерную ионную люминесценцию ($^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$

и $^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ соответственно). Квантовый выход люминесценции твердых образцов изменяется от 4% до 35 %.

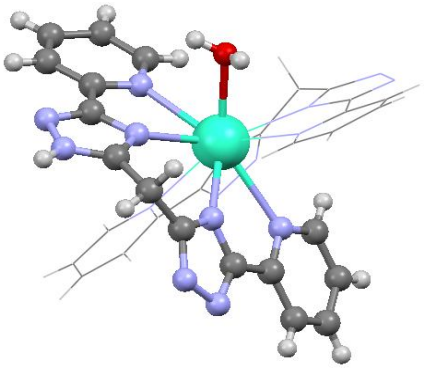


Рис. 1. Строение комплекса TbL^1_2

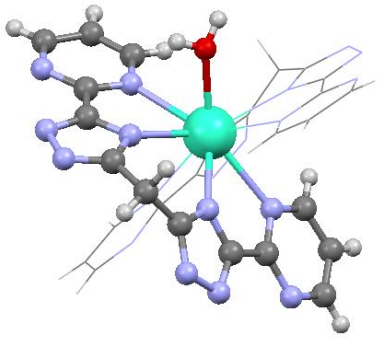


Рис. 2. Строение комплекса TbL^2_2

Изоструктурность координационных соединений позволила получить гетерометалльные системы состава $Tb_xEu_{1-x}(L^1)_2$. Где x = 0,5, 0,75, 0,25 со стохастическим распределение ионов лантанидов. Полученные композиции демонстрируют люминесценцию с плавным смещением из зеленой в красную область спектра (см. рисунки 3 и 4), что может быть использовано для создания полихромных материалов.

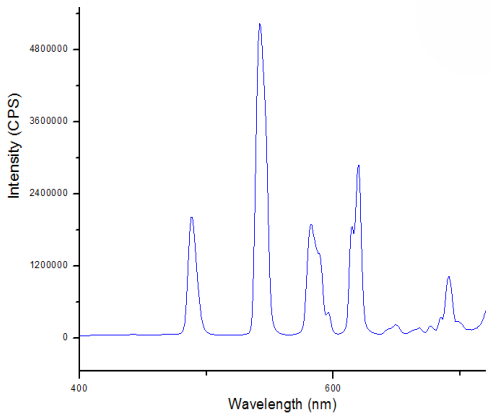


Рис. 3. Спектр люминесценции композиции $Tb_{0,75}Eu_{0,25}(L^1)_2$

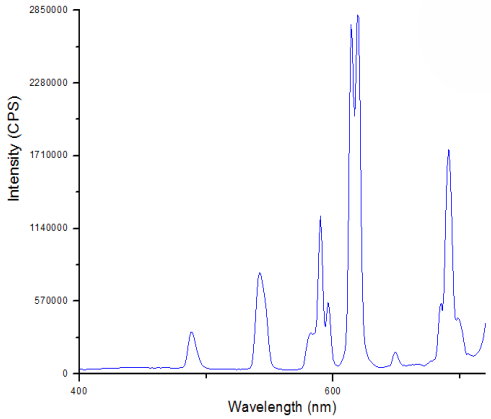


Рис. 4. Спектр люминесценции композиции $Tb_{0,25}Eu_{0,75}(L^1)_2$

Исследование выполнено при поддержке РФФИ (проект №16-03-00386).

ТРАНСЛЯЦИОННАЯ ДИФФУЗИЯ В ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ НА ОСНОВЕ КАТИОНОВ ИМИДАЗОЛИЯ

С.С. Быстров[1], V. Balevicius[2],
[1]*Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт- Петербург, Россия*
[2]*Vilnius University, Vilnius, Lithuania*
barigapunk@gmail.com

Ионные жидкости (ИЖ) представляют собой ионные соединения, которые характеризуются температурой плавления ниже 100 °C. Катионы в основном определяют физические свойства ионных жидкостей (температура плавления, вязкость, плотность), тогда как анионы определяют химические свойства. Поскольку физические и химические свойства ИЖ могут быть подобраны к потребностям каждой конкретной задачи путем тщательного отбора катионов и анионов, ИЖ стали широко использоваться во многих научных исследованиях и промышленных приложениях.

Данное исследование посвящено изучению трансляционной диффузии в ионных жидкостях на основе катиона BMIM (бутил-метил-имидазолия) с семью вариантами анионов (Cl^-, Br^-, I^-, BF_4^-, TfO^-, NO_3^-, Ac^-) в широком диапазоне температур (0–75°C) с использованием методов ЯМР (ЯМР высокого разрешения и ЯМР с биполярным импульсным градиентом магнитного поля (bpSTE)). Измерения проводились на базе ресурсного центра СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования». Особое внимание было уделено изучению влияния остаточного количества воды в образцах на диффузионное движение.

Для выявления влияния фракции воды, присутствующей во всех образцах в силу гигроскопичности исследуемых ионных жидкостей, на диффузионное движение была изготовлена специальная установка по обезвоживанию образцов. На основе исходных веществ было изготовлено две серии образцов – обезвоженные и с контролируемым содержанием воды. На рисунке 1 и 2 показаны температурные зависимости коэффициентов самодиффузии для серий образцов с различными анионами до и после обезвоживания.

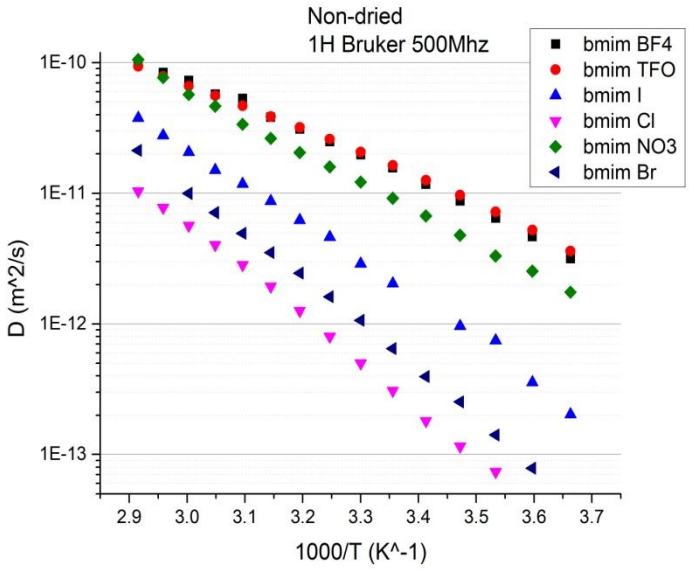


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициентов самодиффузии для серии образцов с различными анионами до обезвоживания

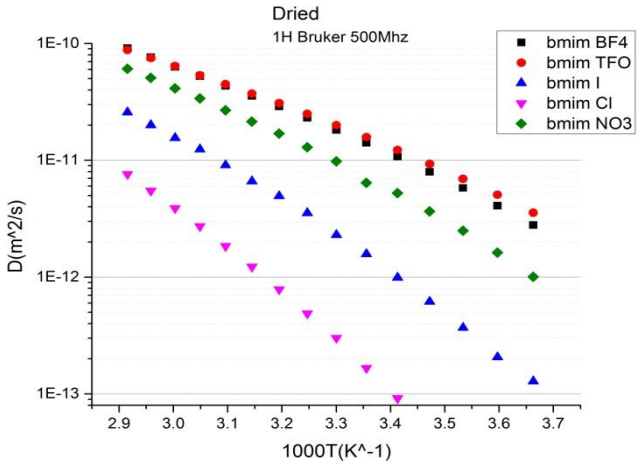


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициентов самодиффузии для серии образцов с различными анионами после обезвоживания

Было установлено, что результаты измерений коэффициентов диффузии для некоторых образцов сильно зависят от остаточного количества воды, в то время как для других образцов этот эффект не замечен.

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

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАГНЕТИКОВ – ГЕТЕРОЛЕПТИЧЕСКИХ ТИОЦИАНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ДИСПРОЗИЯ

П.Н. Васильев, С.П. Петросянц, Ж.В. Доброхотова, А.В. Гавриков А.Б. Илюхин, Н.Н. Ефимов, В.М. Новоторцев

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

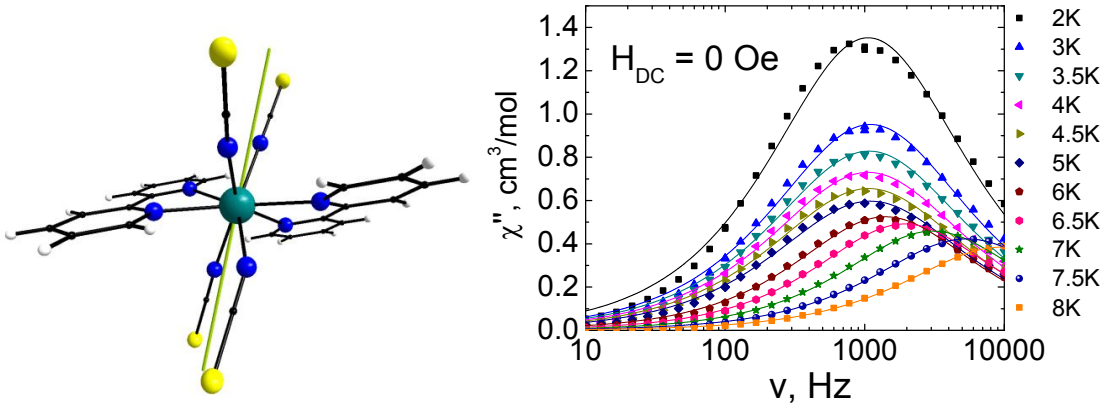
anubisvas@gmail.com

Молекулярные магнетики (single-molecule magnets, SMM) являются объектами молекулярного масштаба, демонстрирующими свойства, характерные для объемных магнитных материалов; в таких соединениях классическое явление сохранения остаточной намагниченности реализуется на основе магнитной анизотропии на молекулярном уровне. Так как большинство известных в настоящее время SMM представляют собой координационные соединения, не отличающиеся высокой химической и термической стабильностью, целью данной работы является получение новых стабильных SMM с высокими значениями эффективного барьера перемагничивания $\Delta E_{eff}/k_B$.

В настоящей работе представлены результаты синтеза и исследования магнитного поведения новых тиоцианатных комплексов диспрозия с 2,2'-бипиридилом и 1,10-фенантролином [1]: $[Dy(H_2O)_5(NCS)_3]\cdot H_2O$ (**1**), $[Dy(NCS)_3(H_2O)(bpy)_2]\cdot 0{,}5(bpy)\cdot H_2O$ (**2**), $[Dy(NCS)_3(H_2O)(phen)_2]\cdot phen\cdot 0{,}5H_2O$ (**3**), $[Hbpy][Dy(NCS)_4(bpy)_2]\cdot H_2O$ (**4**), $[Hphen][Dy(NCS)_4(phen)_2]$ (**5**). Все комплексы охарактеризованы методами РФА, РСА, ИК-спектроскопии.

Для всех комплексов были исследованы зависимости *dc*-восприимчивости от температуры в интервале T = 2–300 K в поле 5000 Э. С целью выявления наличия у исследуемых комплексов **1**–**5** свойств, характерных для SMM, были проведены измерения *ac*-восприимчивости. Показано наличие у всех комплексов медленной магнитной релаксации, причем у комплекса **4** этот эффект проявляется даже в отсутствие внешнего магнитного поля (см. рисунок). Аппроксимацией высокотемпературных частей зависимостей $\tau(1/T)$ законом

Аррениуса $\tau = \tau_0 \cdot \exp(\Delta E_{eff}/k_B T)$ были определены величины эффективных энергетических барьеров перемагничивания ($\Delta E_{eff}/k_B$) и времена наискорейшей релаксации (τ_0).



Структура комплекса **4** (зеленая линия – ось легкого намагничивания, рассчитанная с использованием электростатической модели) (слева); частотные зависимости мнимой χ'' компоненты динамической восприимчивости комплекса **4** в нулевом магнитном поле (справа); линии – аппроксимация по обобщенной модели Дебая

Для соединений **1, 2, 3, 4** и **5** величины $\Delta E_{eff}/k_B$ и τ_0 в оптимальных полях оказались равными 43 K и $5{,}8 \cdot 10^{-10}$ с (1000 Э), 28 K и $2{,}8 \cdot 10^{-8}$ с (500 Э), 27 K и $2{,}1 \cdot 10^{-7}$ с (1000 Э), 97 K и $1{,}5 \cdot 10^{-10}$ с (1000 Э), 24 K и $7{,}7 \cdot 10^{-8}$ с (500 Э), соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 16-13-10407. Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

1. Petrosyants S.P., Dobrokhotova Zh.V., Ilyukhin A.B., Efimov N.N., Gavrikov A.V., Vasilyev P.N., Novotortsev V.M. Mononuclear dysprosium thiocyanate complexes with 2,2′-bipyridine and 1,10-phenanthroline: synthesis, crystal structures, SIM behavior, and solid-phase transformations // Eur. J. Inorg. Chem., V. 2017., №. 29., P. 3561–3569.

ВЛИЯНИЕ КОНФИГУРАЦИИ КООРДИНАЦИОННОГО ОКРУЖЕНИЯ Ln^{3+} НА SMM СВОЙСТВА 3,5-ДИНИТРОБЕНЗОАТНЫХ-АЦЕТИЛАЦЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ

А.В. Гавриков, Н.Н. Ефимов, А.Б. Илюхин, Ж.В. Доброхотова, В.М. Новоторцев

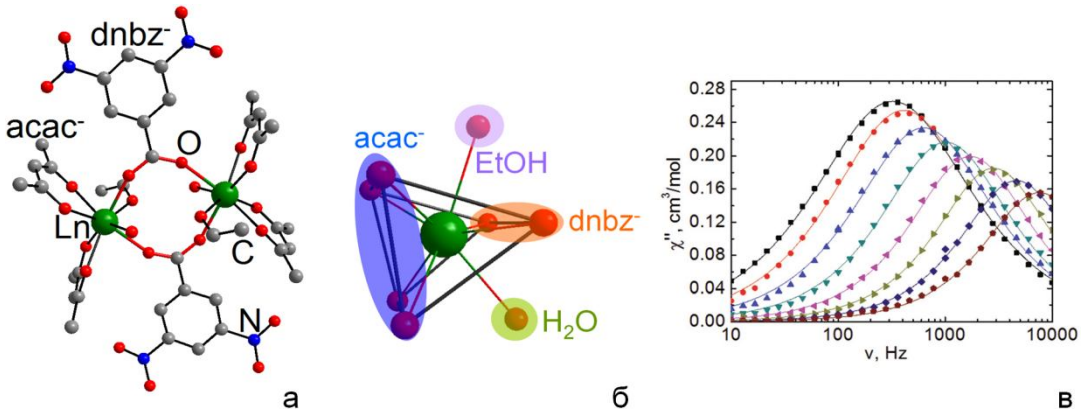
Институт общей и неорганическо химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия

penguin1990@yandex.ru

На протяжении последних лет отмечается существенный рост интереса к исследованиям координационных соединений лантанидов, проявляющих свойства молекулярных магнетиков (single-molecule magnets, SMM). Такие соединения при отключении внешнего магнитного поля в течение некоторого времени сохраняют остаточную намагниченность [1], что позволяет предполагать возможность их использования как альтернативы классическим магнитным материалам. Большинство молекулярных магнетиков на основе лантанидов образовано ионами Dy^{3+}, что связано с легкостью выполнения основных требований к появлению свойств SMM для этих соединений [2]. Кроме того, если рассматриваются изоструктурные комплексы, производные Dy^{3+} практически всегда демонстрируют лучшие SMM характеристики (величину энергетического барьера перемагничивания, Δ_{eff}/k_B) по сравнению с комплексами других лантанидов.

В настоящей работе синтезированы и исследованы новые изоструктурные комплексы $[Ln(dnbz)(acac)_2(H_2O)(EtOH)]_2$ (Ln = Eu–Yb, dnbz = 3,5-динитробензоат-анион; acac – ацетилацетонат-анион). Видно (см. рисунок а, б), что координационное окружение Ln в структуре комплексов характеризуется значительной качественной неоднородностью (координированы различные молекулярные и анионные лиганды). Это, в сочетании с искажением КП центрального атома (в силу структурной жесткости лигандов $acac^-$ и $dnbz^-$), приводит к наличию у комплекса Dy лишь слабых свойств SMM (значимый рост $\chi''(\nu)$ без четко выраженных максимумов), и невозможности

определения важнейших характеристик SMM (Δ_{eff}/k_B и времени наискорейшей релаксации τ_0). При этом изоструктурный комплекс Yb^{3+} не только демонстрирует «количественное» SMM-поведение, но и является самым эффективным биядерным SMM на основе этого лантанида (Δ_{eff}/k_B = 26 К). Таким образом, полученные результаты подтверждают меньшую чувствительность SMM на основе Yb^{3+} к неоднородности поля лигандов. Кроме того, данное исследование является первым примером, когда комплекс Yb демонстрирует значительно лучшие характеристики SMM по сравнению с изоструктурным производным Dy.



а б в

Молекулярная структура комплексов (а) и координационное окружение центрального атома (б); зависимости χ''(ν) для комплекса Yb (в) в поле 2 кЭ

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант 16-13-10407. Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

1. Sessoli R. Strategies towards single molecule magnets based on lanthanide ions. // Coord. Chem. Rev. 2009., V. 253., P. 2328–2341.

2. Benelli C. Magnetism of lanthanides in molecular materials with transition-metal ions and organic radicals. // Chem. Rev. 2002., V. 102., P. 2369−2387.

3. Gavrikov A.V. Yb^{3+} can be much better than Dy^{3+}: SMM properties and controllable self-assembly of novel lanthanide 3,5-dinitrobezoate-acetylacetonate complexes // Dalton trans. 2018., V. 47., P. 6199–6209.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ НА ОСНОВЕ 4-АЦИЛ-5-ПИРАЗОЛОНАТОВ ТЕРБИЯ(III)

Ю.М. Девтерова[1], К.А. Кириллов[1], М.Е. Соколов[1], В.Ф. Шульгин[2]

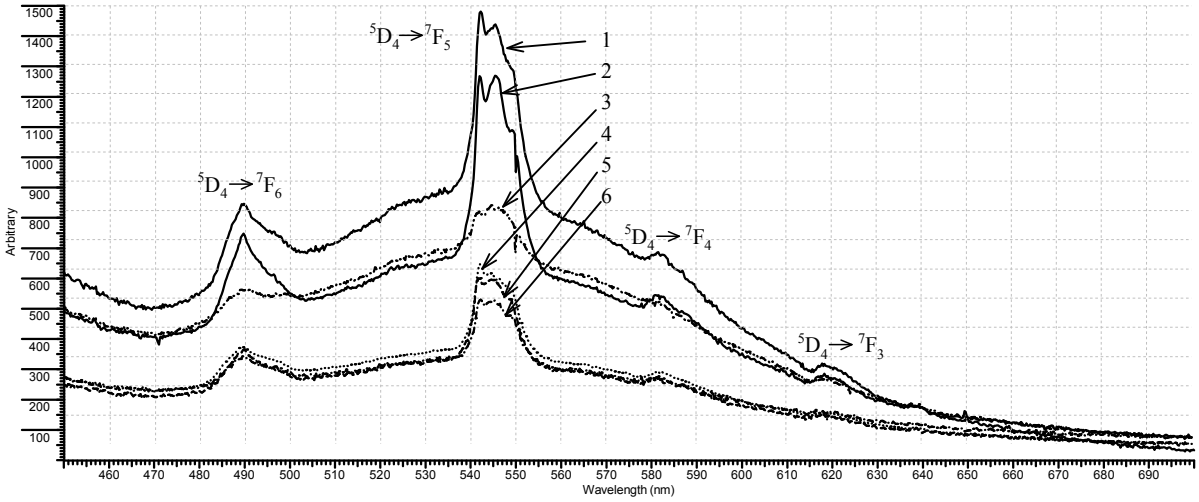
[1]Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
[2]Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, г. Симферополь, Россия
devterova8julia@gmail.com

Комплексные соединения (КС) лантанидов с амфифильными 4-ацил-5-пиразолонами являются перспективными соединениями для получения упорядоченных молекулярных ансамблей Ленгмюра-Блоджетт, обладающих высокими люминесцентными характеристиками. В связи с этим целью работы было получение пленок Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) на основе 4-ацил-5-пиразолонатов тербия(III) и исследование их люминесцентных свойств. Объектами исследования данной работы являлись комплексные соединения следующего состава: $H_3O[TbL'_4]$ (1), $TbL'_3 \cdot bipy$ (2), $[TbL'_3 \cdot 2H_2O] \cdot 3H_2O$ (3), $[Na(H_2O)_4][TbL_3L']$ (4), $Bu_4N[TbL'_4]$ (5), $[H_3O][TbL_3L']$ (6), где HL – 3-метил-1-фенил-4-формилпиразолон-5; HL' – 3-метил-1-фенил-4-стеарилпиразол-5-он, bipy – 2,2'-бипиридин, Bu_4N – тетрабутиламмоний.

Предварительно нами были изучены фотофизические характеристики исходных комплексных соединений при комнатной температуре и возбуждении УФ-светом с $\lambda_{макс}$ = 355 нм. Спектры люминесценции всех КС имеют характерные для тербия(III) полосы испускания: $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$, $^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$. Необходимо отметить, что интенсивность максимумов полос испускания при прочих равных условиях для ряда исследованных КС возрастает в следующей последовательности: 4→2→3→6→5→1. Как видно, наибольшей интенсивностью люминесценции обладают тетракис-комплексные соединения. Это можно объяснить устранением тушащего действия молекул растворителя, связанного с ионом лантаноида за счет образования анионных тетракис-комплексов.

Спектры люминесценции ПЛБ комплексных соединений

изучались на десятислойных образцах, которые формировались вертикальным переносом монослоев с поверхности водной субфазы на стеклянные пластины со скоростью переноса 3 мм/мин, при температуре 24°С и pH субфазы 5,7. Значение поверхностного давления при переносе поддерживалось индивидуально для каждого КС, в соответствии с их изотермами сжатия. Ориентация монослоев в полученных ПЛБ соответствовала Y-типу. Спектры люминесценции ПЛБ регистрировались на волновом спектрометре AvaSpec-ULS2048L-TEC-USB2 при комнатной температуре, времени накопления – 10 с и количестве накоплений – 100. Спектры люминесценции ПЛБ представлены на рисунке.



Спектры люминесценции 10-слойных ПЛБ

Как видно в спектрах ПЛБ на основе КС, наблюдаются широкие полосы испускания Tb^{3+} при 490 нм и 542 нм, соответствующие переходам $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ и $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$. Однако интенсивность полос испускания КС в данном случае возрастает в следующем ряду 6→5→4→3→2→1, что вероятно свидетельствует о перестройке или частичном разрушении координационного узла тетракис-комплексов при формировании ПЛБ на водной субфазе.

Работа выполнена в рамках проекта государственного задания Минобрнауки России 16.5903.2017/8.

ESR STUDY OF POLYFLUORINATED 1,4-NAPHTAQUINONE-BASED MONO- AND BIRADICALS WITH INTRAMOLECULAR HYDROGEN BONDING

E.V. Zaytseva[1], S.I. Zhivetyeva[1], I.A. Zayakin[1,2], I.Yu. Bagryanskaya[1,2], E.G. Bagryanskaya[1], E.V. Tretyakov[1,2]

[1]N.N. Vorozhtsov institute of organic chemistry, Novosibirsk, Russia

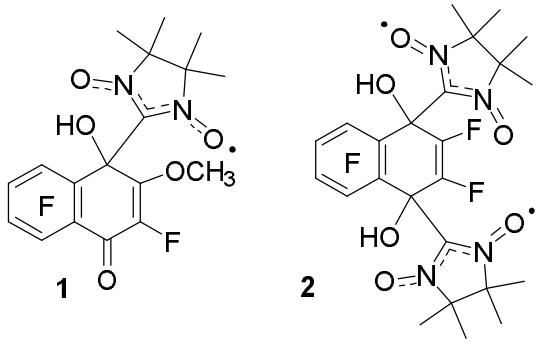
[2]Novosibirsk state university, Novosibirsk, Russia

elena@nioch.nsc.ru

Due to sizeable dipole moment of nitroxyl function, nitroxide radicals form intra- and intermolecular O-H….O-N hydrogen bonds. Indeed, it was proved by using ESR- and IR-spectroscopies in solution that hydroxyl derivatives form intermolecular hydrogen bonds with TEMPO of strengths similar to those formed with ethers and esters [1]. On the other hand, the formation of intramolecular hydrogen bonding O-H….O-N leading to chelate ring formation has been reported in the case of the hydroxyl-substituted nitroxides [2].

It is worth mentioning that the H-bonding has been regarded as an important crystal engineering tool for controlling the packing of nitronyl nitroxides and therefore their bulk magnetic properties. In the family of nitronyl nitroxides substituted with OH group(s), depending on the number and position of these groups, the radicals form H-bonded primary structures that are zero-, one-, two-, or three-dimensional and show different magnetic interactions [3].

In the present work, we report synthesis, characterization and magnetic properties of nitronyl nitroxides with a germinal OH function: mono- and diradicals **1** and **2**.



Nitronyl nitroxides **1** and **2** were obtained via a reaction of addition of lithiated nitronyl nitroxide to C=O bond(s) of the

corresponding polyfluorinated 1,4-naphthoquinones. XRD study revealed that an intramolecular H-bond between the OH group and nitroxide oxygen orients the nitronyl nitroxide moiety almost perpendicularly to the mean plane of the 1,4-dihydronaphthalene core. According to UV/VIS and EPR spectroscopy, nitroxides **1** and **2** are prone to spontaneous deoxygenation in a toluene solution, thereby yielding corresponding iminonitroxides; in water, both paramagnets are much more stable. The iminonitroxides exist in solution as a mixture of conformers due to H-bonding of the imino nitrogen or nitroxide oxygen. For diradical conformers, the different H-bonding leads to a considerable change of the exchange interaction between the radical groups. Recently, it was reported that the intramolecular exchange coupling can be tuned by varying the radical moieties and their position in tetramethoxypyrene-based biradical systems [4]. Here we revealed that the conformational changes of the same molecule under the influence of H-bonding highly influence the magnetic exchange interactions.

This investigation was supported by the Russian Science Foundation (project № 17-73-10238) and Ministry of Education and Science of the Russian Federation (state contract № 2017-220-06-7355).

1. Franchi P., Lucarini M., Pedrielli P., Pedulli G.F. Nitroxide radicals as hydrogen bonding acceptors. an infrared and epr study // ChemPhysChem. 2002., V. 3., P. 789–793.

2. Kotake Y., Kuwata K. Formation of intramolecular hydrogen bond in hydroxy-substituted nitroxide radicals as evidenced by electron spin resonance // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1982., V. 55., P. 3686–3689.

3. Cirujeda J., Ochando L.E., Amigó J.M., Rovira C., Rius J., Veciana J. Structure determination from powder x-ray diffraction data of a hydrogen-bonded molecular solid with competing ferromagnetic and antiferromagnetic interactions: the 2-(3,4-dihydroxyphenyl)-α-nitronyl nitroxide radical // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995., V. 34., P. 55–57.

4. Ravat P., Ito Y., Gorelic E., Enkelmann V., Baumgarten M. Tetramethoxypyrene-based biradical donors with tunable physical and magnetic properties // Org. Lett. 2013., V. 15., P. 4280–4283.

МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ γ-ЦИКЛОДЕКСТРИНА КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ ЛЕФЛУНОМИДА

И.Л. Критский, А.О. Суров, Т.В. Волкова, И.В. Терехова
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,
г. Иваново, Россия
ilk@isc-ras.ru

Природные и синтетические циклодекстрины (ЦД) широко используются как эмульгаторы, солюбилизаторы и стабилизаторы. Полезные свойства ЦД обусловлены их уникальной молекулярной структурой, которую условно можно представить в виде тора, имеющего липофильную полость, что позволяет им образовывать комплексы типа хозяин-гость. В настоящее время ЦД применяются не только в свободном виде, но и в составе композитных материалов, одними из которых являются металлорганические координационные полимеры (МОКП), в которых ЦД связаны координационными связями через ионы металла, образуя каркасные структуры. МОКП обладают развитой пористой структурой, что позволяет использовать их в качестве эффективных молекулярных контейнеров.

В настоящей работе синтезированы и исследованы МОКП на основе γ-ЦД и ионов K^+ (ЦД-МОКП). В работе показано, что полученный МОКП имеет развитую пористую кристаллическую структуру и способен иммобилизовать из спиртового раствора противоревматический препарат – лефлуномид. Исследовано два способа загрузки препарата в полимерную матрицу ЦД-МОКП, влияющие на кинетику высвобождения препарата в водном растворе при физиологических значениях pH. Показано, что пористые ЦД-МОКП могут выступать в роли эффективных контейнеров для лефлуномида, изменяя кинетику его высвобождения из матрицы координационного полимера.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №18-29-04023).

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ ЦИНКА С ГИСТИДИНОМ

Д.А. Линдт, В.А. Волынкин
Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия
vva@chem.kubsu.ru

Аминокислоты содержат как минимум 2 функциональные группы, которые могут участвовать в комплексообразовании с ионами металлов. Если в боковой цепи присутствует дополнительная функциональная группа, то количество комплексообразующих форм увеличивается [1]. Участие в комплексообразовании той или иной функциональной группы зависит от значения pK. Чем он выше, тем меньше проявляется способность донорного атома к связи с ионом металла.

Были синтезированы и выделены в твердом виде комплексные соединения цинка с гистидином с контролем pH в процессе синтеза.

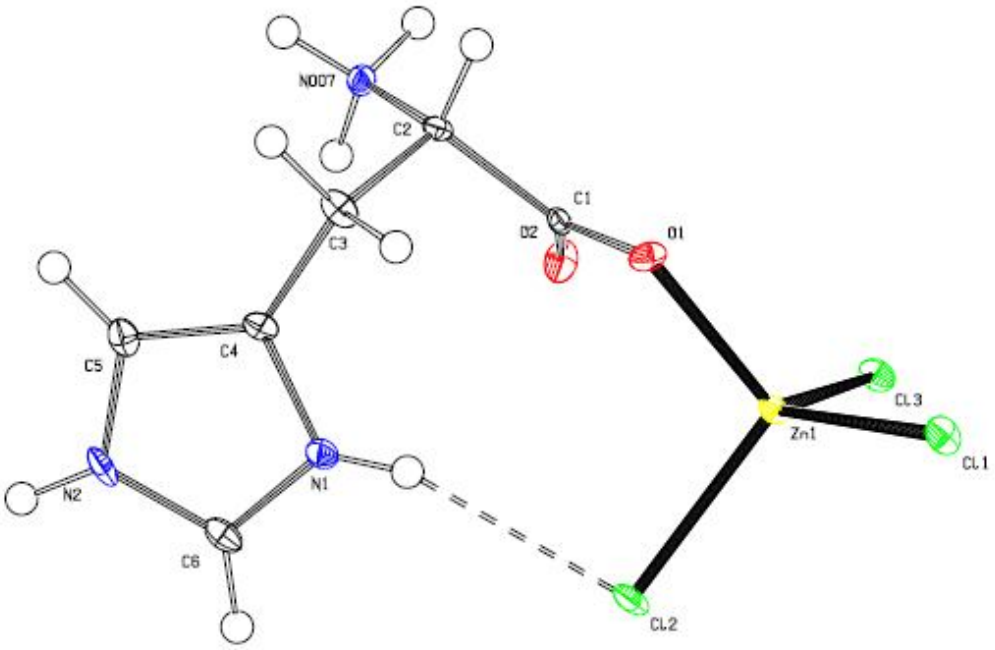
В ИК-спектрах гистидина наблюдаются колебания NH_2 в области 3400 $см^{-1}$, колебания имидазольного кольца 1571 $см^{-1}$, 1498 $см^{-1}$, 1460 $см^{-1}$, характерные для C–N, N–H и N=C соответственно, а также колебание на 1634 $см^{-1}$, соответствующее карбоксильной группе [2, 3].

Анализ ИК-спектров комплексного соединения цинка с гистидином показал, что смещений в области 3400 $см^{-1}$ (валентного колебания аминогруппы) не наблюдается. Имеются смещения полос поглощения имидазольного кольца (1548 $см^{-1}$, 1494 $см^{-1}$ и 1440 $см^{-1}$), а также смещение сигнала карбоксильной группы до 1610 $см^{-1}$.

Были сняты спектры твердотельного ЯМР ^{13}C (CP MAS) для гистидина и комплексного соединения цинка с гистидином. В спектре ЯМР ^{13}C наблюдается изменение химических сдвигов групп, участвующих в комплексообразовании. Сигнал карбоксильного атома углерода на 167 м.д. смещается в слабое поле на 2 м.д. Аналогичные изменения происходят и в имидазольном кольце: сигналы на 113 м.д., 122 м.д. и 130 м.д.

смещаются на 117 м.д., 119 м.д. и 128 м.д. соответственно, что находится в соответствии с данными ИК-спектроскопии.

Рентгеноструктурный анализ кристалла комплексного соединения позволил определить структуру и параметры кристаллической решетки: a = 8,5962 b = 9,7651 c = 13,5118, пространственная группа P 2_1 2_1 2_1. Определен состав молекулы $C_6H_{13}Cl_3N_3O_4Zn$.



1. Болотин С.Н., Буков Н.Н., Волынкин В.А., Панюшкин В.Т. Координационная химия природных аминокислот. М.: Изд-во ЛКИ., 2007.

2. Vargova Z., Almaˇsi M., Arabuli L., Gyoryova K., Zeleˇnak V., Kuchar J. Utilization of IR spectral detailed analysis for coordination mode determination in novel Zn–cyclen–aminoacid complexes // Spectrochimica acta part A. 2011., V. 78., P. 788–793.

3. Rombach M., Gelinsky M., Vahrenkamp H. Coordination modes of aminoacids to zinc. Inorganica chimica acta. 2002., V. 334., P. 25–33.

4. Vargova Z., Gyepes R., Arabuli L., Gyoryova K., Hermann P., Lukeš I. Synthesis, crystal structures and spectroscopic properties of three Zn–cyclen aminoacid complexes with new macrocyclic configurations // Inorganica chimica acta. 2009., V. 362., P. 3860–3866.

КООРДИНАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОНОВ Er(III) В НАТРИЕВОБОРАТНЫХ РАСПЛАВАХ

М.А. Макаренко[1], А.А. Хохряков[1,2], А.О. Вершинин[1], А.С. Пайвин[1], В.В. Рябов[1]

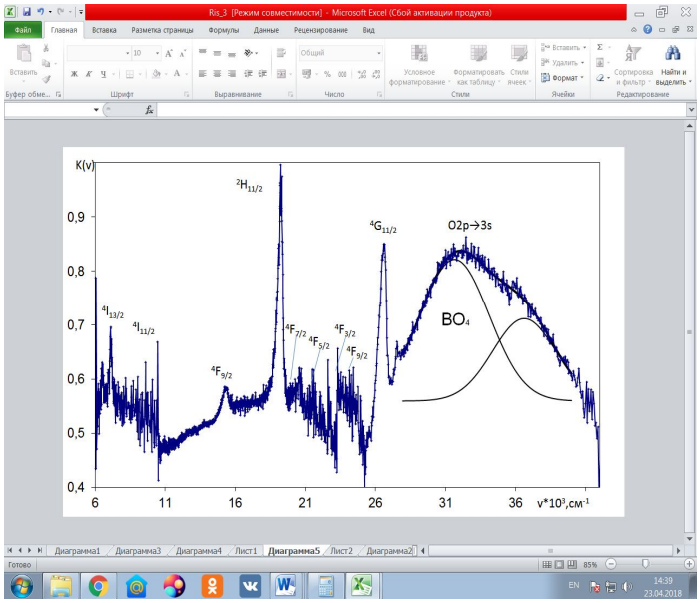
[1]Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

[2]Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

9221717036@mail.ru

Методом электронной спектроскопии исследованы координационные характеристики расплавленных смесей $xNa_2O–(100-x)B_2O_3–Er_2O_3$ (x = 0÷45) при T = 1273 K. Электронный спектр расплава этой системы показан на рисунке, а положение максимумов приведены в таблице. Выделяются узкие полосы внутри конфигурационных f-f переходов ионов Er(III) с основного состояния $^4I_{15/2}$ на уровни возбужденных состояний.

В ближней УФ-области присутствуют широкие интенсивные полосы электронных переходов матрицы расплава $O2p_\pi \rightarrow 3s$ [1].



Электронный спектр поглощения расплавленной системы $6\%Na_2O\text{-}Er_2O_3\text{-}93\%B_2O_3$, T = 1273 K

Таблица 1

Максимумы полос поглощения расплава $6Na_2O\text{-}93B_2O_3\text{-}Er_2O_3$

$^4I_{13/2}$ $^4I_{11/2}$ $^4F_{9/2}$	6550,7118 10472 18254
$^2H_{11/2}$	19048, 19260
$^4F_{7/2}$ $^4F_{5/2}$ $^4F_{3/2}$ $^4F_{9/2}$	20165 22008 23500 24582
$^4G_{11/2}$	26160, 26609
$^4G_{9/2}$	27545

Экранирующее влияние наружных оболочек приводит к слабому взаимодействию внутри конфигурационных переходов с борокислородной сеткой расплавов. Вследствие этого сдвиги f-f-переходов при изменении состава расплава незначительны. Следует отметить, что f-f переходы запрещены по правилу Лапорта (переходы с одинаковой четностью и между состояниями с разной мультиплетностью). Тем не менее на спектрограммах наблюдаются интенсивные полосы поглощения, наиболее значительные из них – гиперчувствительные: $^4G_{11/2} \leftarrow {}^4I_{15/2}$ и $^2H_{11/2} \leftarrow {}^4I_{15/2}$ (см. рисунок).

Интенсивности гиперчувствительных переходов зависят от окружения, оксидные лиганды которого входят в состав фрагментов B^{IV}-O-B^{IV} и $BO_2Ø^-$. Это приводит к асимметрии комплексов Er(III) и к изменению интенсивности электронных переходов в соответствии со степенью основности лиганда, входящего в фрагменты борокислородной сетки расплава. Сравнивая изменения полос поглощения гиперчувствительных переходов с негиперчувствительными, удается определить, в какой области состава изменение интенсивности полос поглощения отвечает изменению координационных чисел ионов Er(III).

Из электронных спектров было установлено, что в расплавах xNa_2O-$(100-x)B_2O_3$-Er_2O_3 координационное число Er(III) увеличивается с 6 до 8 в интервале $0<x<12$. При $x>12$ в расплавах наблюдается два минимума, связанных с термическим распадом тетраборатных групп. Второй минимум объясняется полищелочным эффектом, который возникает в результате образования каналов двух типов в борокислородной сетке расплава: один канал с ионами натрия и другой канал с двумя катионами: натрием и эрбием.

1. Хохряков А.А., Вершинин А.О., Пайвин А.С., Истомин С.А. Электронные спектры расплавленных смесей xNa_2O–$(100-x)B_2O_3$ и xNa_2O–$(100-x)B_2O_3$-Re_2O_3 (Re = Pr, Nd) // Расплавы. 2018., № 2., С. 53–59.

2. Барбанель Ю.А. Координационная химия f-элементов в расплавах. М.: Энергоатомиздат. 1986., С. 220.

ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА

Е.Е. Плотникова[1,2], М.Н. Козлова[2], М.А. Шестопалов[2]

[1]Новосибирский государственный университет,
г. Новосибирск, Россия
[2]Институт неорганической химии им. А.В. Николаева,
г. Новосибирск, Россия
e.plotnikova96@gmail.com

Октаэдрические галогенидные кластерные комплексы молибдена представляют собой соединения с общей формулой $[\{Mo_6X_8\}L_6]^n$, где X – галоген, L – внешний лиганд. Данные соединения обладают рядом функциональных свойств, среди которых фотокаталитические свойства. Поэтому материалы на их основе могут найти применение в различных областях, например, в процессах очистки сточных вод. Нанесение кластерных комплексов на какую-либо матрицу облегчит выделение такого катализатора из смеси, предотвратит агрегацию частиц, кроме того, может возникнуть синергетический эффект между матрицей и комплексом. Данная работа нацелена на получение новых фотокатализаторов на основе кластерных комплексов молибдена, которые могут быть использованы для разложения органических загрязнителей.

В данной работе в качестве матрицы был выбран гексагональный нитрид бора (h-BN). Путем пропитки носителя в растворе кластерных комплексов $[\{Mo_6I_8\}L_6]^n$, где $L = NO_3^-$, DMSO, были получены образцы, представляющие собой нанолисты h-BN с осажденными на их поверхности аморфными наночастицами кластерного комплекса $[\{Mo_6I_8\}(H_2O)_6(OH)_4]$ размером 5–15 нм.

Полученные образцы были охарактеризованы рядом физико-химических методов, таких как ПЭМ, EDS, РФА и др. Также была продемонстрирована их высокая фотокаталитическая активность на примере реакции разложения модельного органического загрязнителя – родамина B.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект 17-03-00140 А).

ОБРАЗОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ФЕРРИТА НИКЕЛЯ В ПОЛИЭТИЛЕНОВОЙ МАТРИЦЕ

С.С. Подсухина, А.В. Козинкин, В.Г. Власенко
НИИ физики Южного федерального университета,
г. Ростов-на-Дону, Россия
svetlanapodsukhina@gmail.com

Наночастицы с содержанием $NiFe_2O_4$ – 10, 20 и 30 массовых % в полиэтиленовой (ПЭ) матрице были синтезированы по стандартной методике разложением ацетата железа(III) и ацетата никеля в раствор-расплаве ПЭ в очищенном вакуумном масле в атмосфере аргона при 280–300 ºС.

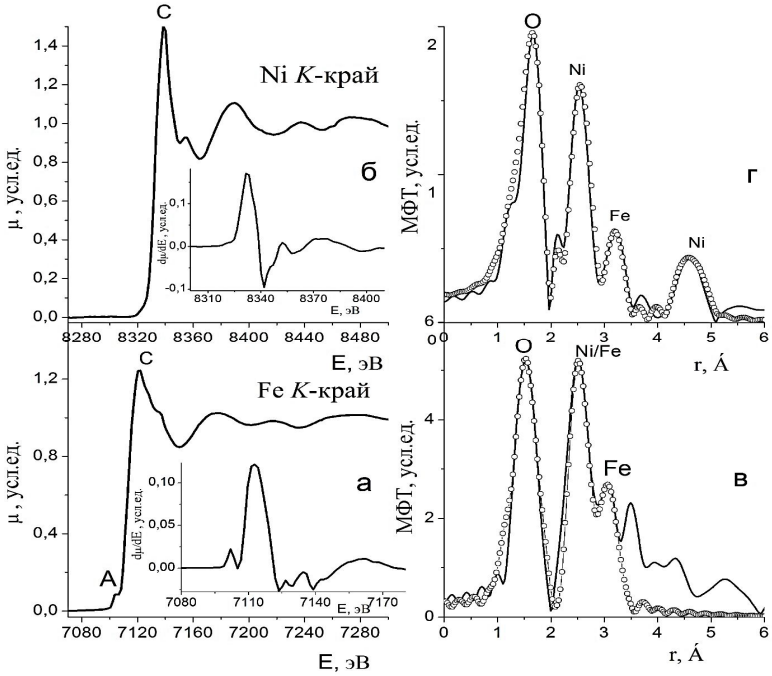
Рентгеновские дифрактограммы нанокомпозитов представляют собой набор интенсивных рефлексов, относящихся к ПЭ матрице, и малоинтенсивные широкие рефлексы, относящиеся к металлсодержащей компоненте, характерной для кубической фазы ($Fd\overline{3}m$, a = 8,338 Å) со значением параметра элементарной ячейки близким для структуры шпинели $NiFe_2O_4$. Уширение рефлексов указывает на малый размер наночастиц. Таким образом были получены образцы композитов с наночастицами $NiFe_2O_4$ со средним размером 7 нм, 10 нм и 13 нм.

Электронное и атомное строение наночастиц $NiFe_2O_4$ в ПЭ определено из анализа XANES и EXAFS Fe *K*- и Ni *K*-краев поглощения, которые были получены в режиме прохождения на EXAFS-спектрометре в Сибирском синхротронном центре.

Средняя степень окисления иона Fe в образце $NiFe_2O_4$ 10% +ПЭ, определенная по положению рентгеновского Fe *K*-края поглощения оказалась ≈ +2.5 и хорошо соответствует данным рентгеновской порошковой дифракции, согласно которым полученные наночастицы имеют структуру шпинели, в которой ионы железа в равном количестве имеют степени окисления +2 и +3, находясь в тетраэдрических и октаэдрических позициях кристаллической решетки. Положение Ni *K*-краев поглощения $NiFe_2O_4$ 10% +ПЭ хорошо совпадает с положением края для NiO, указывая, что ионы никеля в наночастицах имеют степень окисления +2.

На рисунке показаны нормированные XANES Fe *K*- (a) и

Ni *K*-краев (б) поглощения и их первые производные dμ/dE, тонкая структура которых зависит от симметрии окружения поглощающего иона. Ni *K*-край практически не имеет предкраевой структуры, первая производная dμ/dE края имеет вид узкого максимума, что указывает на симметричное октаэдрическое окружение ионов никеля. В Fe *K*-крае хорошо проявляется предкраевая структура А, а первая производная dμ/dE уширена, что подтверждает образование тетраэдрического окружения ионов железа.



Нормированные XANES Fe *K*- (а) и Ni *K*-краев (б) поглощения (на вставках первые производные краев) и соответствующие МФТ EXAFS (в, г) для $NiFe_2O_4$ 10% +ПЭ

Экспериментальные МФТ EXAFS Fe *K*- и Ni *K*-краев поглощения (см. рисунок в, г) хорошо совпадают с модельными МФТ (кружки) структуры $NiFe_2O_4$ и позволяют определить параметры локального атомного окружения в наночастицах феррита никеля. Двухсферная подгонка дает два расстояния Fe – O в наночастицах: короткое около 1,92 Å в тетраэдрическом и длинное около 2,05 Å в октаэдрическом окружениях.

Работа выполнена в рамках реализации Базовой части госзадания в сфере научной деятельности (проект 3.6105.2017/БЧ).

ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЁНОК С КРЕМНИЕВЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

К.А. Савин[1], Е.М. Перченко[1], Д.В. Амасев[2]

[1]Физический факультет, Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, г. Москва, Россия

[2]Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва, Россия

savinkonstantin93@gmail.com

В настоящее время активно исследуется применение в солнечной энергетике нанокомпозитов, сочетающих в себе органические и неорганические вещества [1, 2]. Важной частью таких исследований является изучение электрофизических и транспортных свойств материалов. Одним из эффективных методов анализа транспортных свойств композитных материалов является импедансная спектроскопия.

В данной работе были исследованы образцы полианилина и наночастиц кремния (ПАНИ/nc-Si), нанесенного на стеклянную подложку, с напыленными планарными алюминиевыми контактами. Исследования проводились на импеданс анализаторе Hewlett-Packard 4192A в диапазоне частот 0–100 МГц при постоянном смещении напряжения в диапазоне от -3 В до 3 В и амплитудой переменного сигнала 30 мВ.

В рамках данной работы были получены частотные зависимости проводимости и емкости образцов, построены годографы, на основании которых, была предложена схема замещения, учитывающая как сопротивление и емкость самих образцов, так и металлических контактов. Было выявлено и описано влияние наночастиц кремния на проводимость образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-32-00417 мол_а).

1. Николенко Л., Разумов В. Коллоидные квантовые точки в солнечных элементах // Успехи химии. 2013., Т. 82., № 5., С. 429–448.

2. Hoppe H., Sariciftci N. Polymer solar cells // Photoresponsive Polym. II. 2008., P. 1–86.

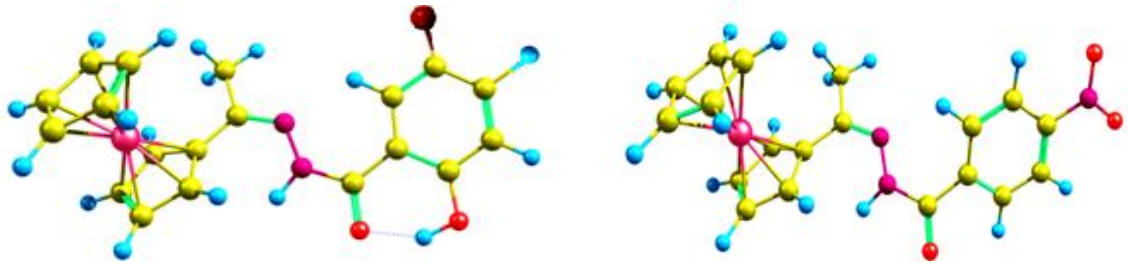
ГИДРАЗОНЫ АЦЕТИЛФЕРРОЦЕНА: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА И АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ

Ю.О. Ткачева, Е.А. Распопова, Я.С. Ширяева, А.Н. Морозов, С.И. Левченков

Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
Ulianna-t@mail.ru

Были синтезированы и исследованы две новые лигандные системы – 5-бромсалицилоилгидразон ацетилферроцена (**1**) и *пара*-нитробензоилгидразон ацетилферроцена (**2**), а также комплексы с медью(II), никелем(II) и цинком(II) на их основе.

Оба гидразона могут существовать в виде двух основных таутомерных форм: гидразонной и α-оксиазинной. Для оценки относительной устойчивости таутомеров был проведен квантово-химический расчет их полной энергии и геометрии в газовой фазе и в этанольном растворе (DFT/B3LYP/6-311G(*d*)). По результатам расчетов наиболее устойчивыми являются гидразонные таутомеры, структуры которых представлены на рисунке.



Строение таутомеров 1A (слева) и 2A (справа)

Данные ИК-, ЯМР- и электронной спектроскопии полностью подтвердили правильность результатов расчёта.

Полученные гидразоны вступают в реакции комплексообразования с ацетатами Cu(II), Ni(II) и Zn(II). На основании данных ИК-спектроскопии предположено, что комплексы имеют тетраэдрическое строение.

Для оценки антиоксидантной активности (АОА) был использован DPPH-тест. DPPH или дифенилпикрилгидразил – это вещество, образующее устойчивые свободные радикалы. Раствор DPPH имеет пурпурно-синюю окраску. При добавлении к этому раствору антиоксидантов интенсивность окраски снижается.

Антиоксидантная активность оценивается методом спектрофотометрии по снижению оптической плотности при ~517 нм. Определяли две константы – $\boldsymbol{E_{C50}}$ (концентрация антиоксиданта, при которой наблюдается поглощение 50% радикалов) и $\boldsymbol{\tau_{C50}}$ (время, необходимое для поглощения 50% радикалов). Результаты анализов представлены в таблице.

Таблица 1

АОА соединений по результатам DPPH-теста

АНТИОКСИДАНТ	**E_{C50}, мг/л**	**τ_{C50}, мин**
Ферроцен	18,7	Не зависит от времени
Ацетилферроцен	35,9	32,2
Пара-нитробензгидразид	20,3	0,1
5-бромсалициловый гидразид	37,6	Протекает мгновенно
Лигандная система (1)	18,9	39,0
Лигандная система (2)	47,0	7,3
Комплекс лиганда (1) с Zn^{2+}	-	105,9
Комплекс лиганда (1) с Cu^{2+}	-	7,5
Комплекс лиганда (2) с Zn^{2+}	-	89,6

Большинство соединений в разной степени проявляют хорошую АОА. При введении ферроценового фрагмента $\boldsymbol{E_{C50}}$ практически не изменяется, а $\boldsymbol{\tau_{C50}}$ заметно возрастает. Все комплексы с лигандами (**1**) и (**2**) проявляют очень слабую АОА. При этом было установлено, что эти комплексы имеют «отрицательную» АОА, т.е. при увеличении концентрации комплексов их АОА уменьшается. Эффект «отрицательной» АОА ранее в литературе не описывался. Причина подобного явления не ясна, исследования в этом направлении будут продолжены.

Медный комплекс лиганда (**2**) не удалось изучить из-за его низкой растворимости. АОА никелевых комплексов не изучалась, так как большинство соединений никеля токсичны для человека.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО $SmCoO_3$ ЧЕРЕЗ НОВЫЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ПРЕКУРСОРЫ

А.В. Хрущева, А.В. Гавриков, Ж.В. Доброхотова, А.Б. Илюхин
Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакрва РАН, г. Москва, Россия
khralena@mail.ru

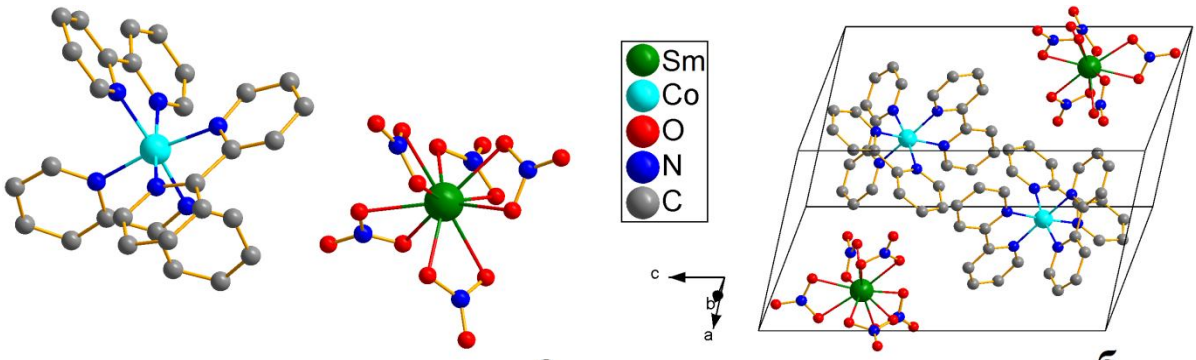
В настоящее время орторомбические (пр. гр. Pbnm) кобальтаты редкоземельных элементов, $LnCoO_3$, являются достаточно интенсивно исследуемым семейством сложных оксидов. Такой интерес обусловлен ценными физико-химическими свойствами, определяющими реальную возможность их использования в качестве действующих компонентов различных функциональных материалов – для газовых сенсоров [1], гетерогенных катализаторов реакций окисления органических соединений [2] и т.д. В связи с этим разработка простых и экспрессных методов получения чистых образцов кобальтатов РЗЭ (в том числе, $SmCoO_3$) различной морфологии, безусловно, является актуальной задачей.

В настоящей работе впервые синтезированы 4 новых гетеролептических ионных соединения: $[Co(MeCN)_6][Sm(NO_3)_5]$ (**1**), $[Co(bpy)_3][Sm(NO_3)_5]\cdot 0{,}61MeOH$ (**2**), и $[Co(phen)_3][Sm(NO_3)_5][Sm(NO_3)_5(MeOH)]\cdot 3MeOH\cdot H_2O$ (**3**), $[Co(phen)_3][Sm(NO_3)_5][Sm(NO_3)_5(H_2O)]\cdot xH_2O$ (**4**). Для всех полученных комплексов определены молекулярные и кристаллические структуры. Структуры соединений **1–4** образованы комплексными катионами $[CoL_x]^{2+}$ (L = MeCN, x = 6; L = bpy/phen, x = 3) и анионами $[Sm(NO_3)_5]^{2-}$ (**1**, **2**) или $[Sm(NO_3)_5(Solv)]^{2-}$ (Solv = MeOH (**3**), H_2O (**4**)). На рисунке приведена структура комплекса **2**. Равномерное распределение катионов и анионов в структурах **1–4**, а также оптимальное соотношение атомов гетерометаллов, обуславливают принципиальную возможность использования полученных соединений в качестве прекурсоров $SmCoO_3$.

Действительно, результаты прецизионного (ТГА, ДСК) исследования твердофазного термолиза свидетельствуют о

возможности получения поликристаллического $SmCoO_3$ из комплексов **1** и **2** даже в инертной атмосфере (в потоке аргона). Кроме того, было показано, что препаративный твердофазный термолиз **1–4** на воздухе приводит к образованию поликристаллических образцов $SmCoO_3$, практически не содержащих как кристаллических (РФА), так и аморфных (ИК) примесей. Наконец, были исследованы (СЭМ) морфологические особенности (размер и форма частиц) полученных образцов $SmCoO_3$ и их зависимость от условий препаративного термолиза.

Таким образом, в результате настоящего исследования предложены новые эффективные простые прекурсоры орторомбического кобальтата самария $SmCoO_3$. Стоит отметить также потенциальную возможность использования подобных комплексов для получения кобальтатов всего ряда РЗЭ.



а **б**

Строение катиона и аниона (**а**) и элементарной ячейки (**б**) соединения **2**; атомы водорода и сольватные молекулы MeOH не показаны

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант 16-13-10407. Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

1. Mochinaga R. Ethanol-sensing properties of $SmCoO_3/MO_x$ (M = Zn, Fe, Sn, In) having a heterojunction in wet air // Sens. Act. B. 2000., V. 66., P. 232–233.

2. Osazuwa O.U. Syngas production *via* methane dry reforming: A novel application of $SmCoO_3$ perovskite catalyst // J. Nat. Gas Sci. Eng. 2017., V. 37., P. 435–448.

НАНОЧАСТИЦЫ ЗОЛОТА, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ АМФИФИЛЬНЫМИ КАЛИКСРЕЗОРЦИНАРЕНАМИ: ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ МАКРОЦИКЛОВ НА РАЗМЕР И АГРЕГАЦИЮ НАНОЧАСТИЦ

Я.В. Шалаева[1,2], Ю.Э. Морозова[1,2], А.Т. Губайдуллин[1], А.Ф. Сайфина[1], В.В. Сякаев[1], А.М. Ермакова[2], И.Р. Низамеев[1], М.К. Кадиров[1], А.С. Овсянников[1], А.И. Коновалов[1]

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

[2]Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия

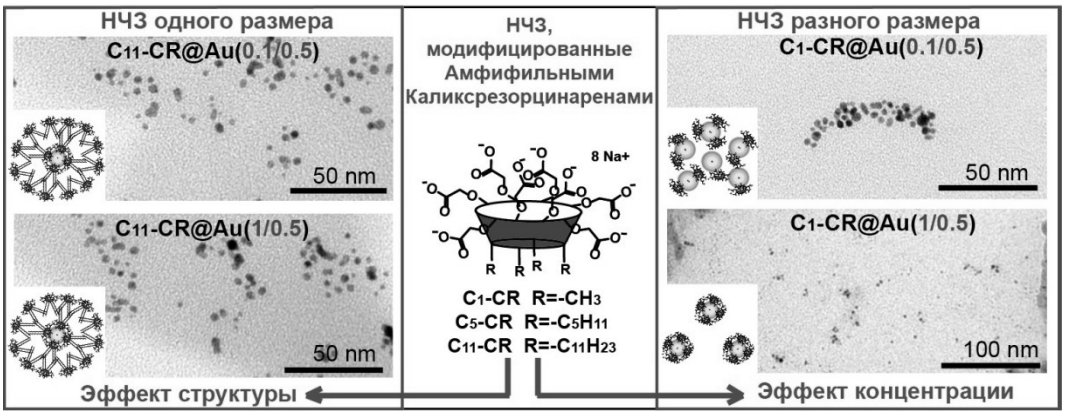
yana.shalaeva@gmail.com

В последнее время наночастицы золота (НЧЗ) привлекают огромное внимание и очень популярны среди исследователей, поскольку обладают несравненными оптическими и электронными свойствами. Стабилизация НЧЗ является важным функциональным моментом в сфере направленного создания наноматериалов, так как позволяет формировать частицы в подходящей для каждой задачи форме или размерном диапазоне.

В последнее время, для синтеза и модификации НЧЗ используют супрамолекулярные макроциклические соединения, такие как циклодекстрины, пилларарены, каликсарены. Совместное использование супрамолекулярных макроциклов и НЧЗ приводит к созданию новых гибридных систем и влияет на свойства каждого компонента в системе, улучшая их характеристики и возможности, позволяет регулировать электронные и оптические свойства неорганической компоненты и рецепторные свойства органической. Такие системы имеют возможный потенциал применения в области создания материалов и структур, которые обладают биосовместимыми, рецепторными, каталитическими, фотоактивными или сенсорными свойствами.

В данной работе мы синтезировали НЧЗ ($d_{ядро} \approx 2–5$ нм), стабилизированные октокарбоксильными каликсрезорцин-аренами с метильными (**C_1-CR**), пентильными (**C_5-CR**) и ундецильными (**C_{11}-CR**) заместителями по нижнему ободу в

водном растворе. Наночастицы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов (спектрофотометрия, ИК-спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, динамическое рассеяния света, малоугловое рентгеновское рассеяние, порошковая рентгеновская дифракция).



Микрофотографии НЧЗ, модифицированных амфифильными каликсаренами

Мы исследовали влияние структуры, способности к самоассоциации и концентрации водорастворимых амфифильных макроциклов на размер и агрегационное поведение НЧЗ. Установлено существование золота в кристаллическом виде и определены средние размеры кристаллитов. Предложено строение макроциклических упаковок на поверхности НЧЗ. Определены средние размеры наночастиц **C_1-CR**@Au, **C_5-CR**@Au и **C_{11}-CR**@Au в водном растворе и макроциклических упаковок на поверхности данных частиц.

Установлено, что существование стабильных, модифицированных карбоксильными каликсрезорцинаренами, наночастиц золота, обеспечивается за счет формирования кооперативных макроциклических ассоциатов на поверхности НЧЗ, обусловленных множественными супрамолекулярными взаимодействиями, которые реализуются именно и только в водном растворе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (РНФ) (Грант № 17-73-20117).

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ $[Me(X)TMPyP4]^{n+}$ (Me = Zn, Cu, Fe, Co)

Г.И. Шумилова, Д.О. Устимчук, А.Ю. Джужа, А.Г. Кудрев
Санкт-Петербургский государственный университет,
г. Санкт-Петербург, Россия
ustimchuk.d@yandex.ru

В докладе приведены результаты исследования с помощью абсорбционной UV-Vis спектроскопии и спектрофлюорометрии координационных соединений, образованных металлопорфиринами $[Me(X)TMPyP4]^{n+}$ Me = Mg(II), Zn(II), Cu(II), Fe(III), Co(III); X = H_2O, OH^-, Br^-, ADP^{2-} (аденозиндифосфат) в ходе протолитических реакций и при ацидокомплексообразованиях. Отличительной особенностью порфирина TMPyP4 (5,10,15,20-тетракис-(1-метил-4-пиридил)-21H,23H-порфирин) является его способность образовывать водорастворимые комплексы с металлами различной природы. Производные TMPyP4 интенсивно исследуются в связи с широким применением их в качестве фотокатализаторов и люминесцентных зондов, а также в качестве биологически активных добавок.

UV-Vis спектры поглощения и люминесценции ряда изученных металлопорфиринов были рассчитаны по данным кислотно-основных титрований с использованием хемометрической процедуры анализа мультипеременных зависимостей MCR-ALS. Анализ спектров наиболее чистых химических форм показал, что комплексообразование приводит к заметному батохромному сдвигу полосы Соре и тушению люминесценции.

Изменение вида UV-Vis спектра подтверждает либо выход металла из структуры, либо замену аксиального лиганда. При pH 1,25 и 3,76 наблюдается выход металла из структуры металлопорфирина кобальта, цинка и железа, соответственно. С ростом pH у металлопорфиринов кобальта и железа имеет место замена аксиального лиганда. У металлопорфирина цинка, вероятнее всего, происходят значительные структурные изменения. В металлопорфирине меди в исследуемом интервале pH изменений не наблюдается.

Работа проведена на оборудовании ресурсного образовательного центра по направлению Химия.

НОВЫЕ ЭФФЕКТИВНЫЕ ИК-ЭМИТТЕРЫ НА ОСНОВЕ ФТОРИРОВАННЫХ БЕНЗОТИАЗОЛЯТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Nd, Sm, Er, Yb

Т.В. Балашова, В.А. Ильичев, Р.В. Румянцев, Г.К. Фукин, М.Н. Бочкарев

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, г. Нижний Новгород, Россия

petrovsk@iomc.ras.ru

Люминесцентные материалы, излучающие в ближнем ИК-диапазоне, на основе органо-лантаноидных комплексов в последнее время привлекают внимание исследователей из-за возможного применения в различных областях оптоэлектроники и биомедицины. Ранее было обнаружено, что 2-(2-гидроксифенил)бензотиазол (HSON) является хорошим сенсибилизирующим лигандом для редкоземельных металлов [1].

В данной работе с целью увеличения эффективности люминесценции в качестве лиганда был использован перфторированный аналог – SON^f, чтобы исключить из координационного окружения металла C-H связи, являющиеся тушителями люминесценции. Синтезированы комплексы $Ln(SON^f)_3$, где Ln = Nd, Er, Sm, Gd, Yb; SON^f = 2-(3,4,5,6-тетрафтор-2-гидроксифенил)-4,5,6,7-тетрафторбензотиазол.

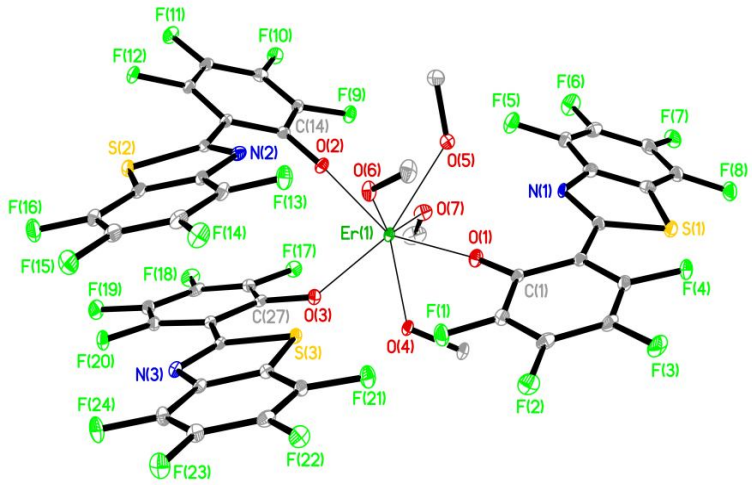


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса $Er(SON^f)_3(OCH_3)_4$

В отличие от нефторированных аналогов, представляющих собой димеры с бидентатной координацией лигандов на атом лантаноида, соединения с фторированными лигандами мономерны, и лиганды связаны с атомом металла монодентатно. Различие объясняется, по-видимому, конкурирующими процессами координации атома лантаноида на атом кислорода молекул растворителя или атом азота (или серы) лиганда.

По низкотемпературному спектру ФЛ комплекса гадолиния был определен триплетный уровень лиганда – 20060 $см^{-1}$. Соотношение энергии T_1 и резонансных уровней Ln^{3+} позволило предположить, что SON^f может быть эффективным сенсибилизатором люминесценции ИК-излучающих лантаноидов. В подтверждение этого предположения найдено, что комплексы Nd и Yb генерируют интенсивную металл-центрированную люминесценцию, характерную для соответствующих ионов Ln^{3+}.

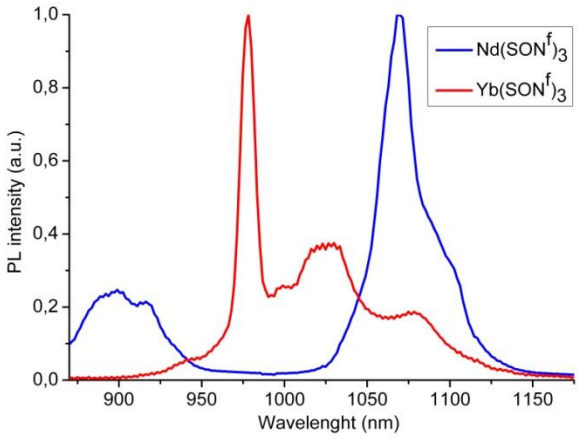


Рис. 2. ФЛ спектры комплексов $Ln(SON^f)_3$ λ_{ex} = 405 нм

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РНФ (грант № 18-13-00066).

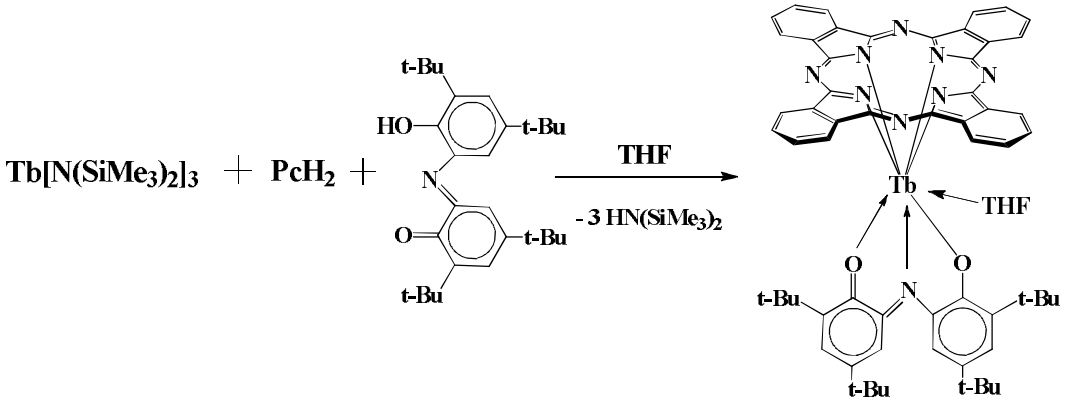
1. Katkova M.A. et al. Near-infrared electroluminescent lanthanide [Pr(III), Nd(III), Ho(III), Er(III),Tm(III), and Yb(III)] N,O-chelated complexes for organic light-emitting devices // J. Mater. Chem., 2011., T. 21., C. 16611–16620.

ФТАЛОЦИАНИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ: СИНТЕЗ, ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РАДИАЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ

Т.В. Балашова, А.А. Малеев, А.А. Кукинов, М.Н. Бочкарев
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, г. Нижний Новгород, Россия
maleev@iomc.ras.ru

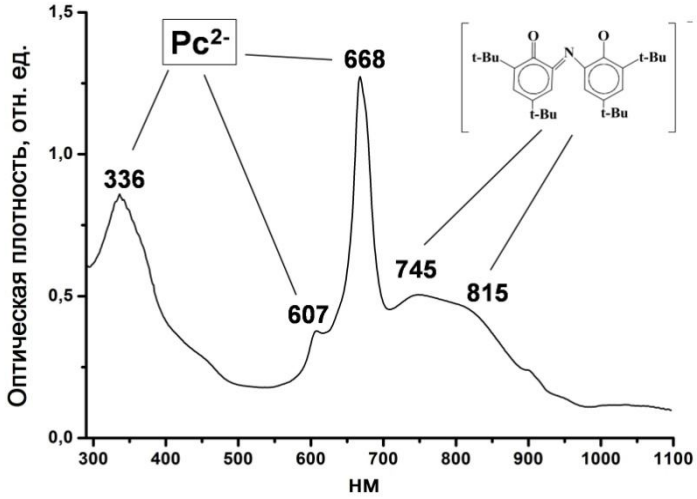
Предложенный нами синтез монофталоцианиновых комплексов лантаноидов позволяет получать фотовольтаические материалы с различными аксиальнымими лигандами [1]. Ранее нами было показано, что использование в качестве фотоактивного слоя комплексов металлов с о-иминобензохиноновым лигандом позволяет получить высокие характеристики фотопреобразования: э.д.с. холостого хода U_{oc} = 1,01 В. Представлялось интересным объединить фотофизические свойства фталоцианинового и о-иминобензохинонового лигандов в одном комплексе с целью повышения эффективности фотоэлектрической конверсии.

В соответствии с задачей, взаимодействием трис(силиламида) тербия с фталоцианином и 3,5-ди-трет-бутил-1,2-хинон-1-(2-гидрокси-3,5-ди-трет-бутилфенил)имином в среде ТГФ синтезирован монофталоцианиновый комплекс с аксиальным иминобензохиноновым лигандом.



Соединение выделено из раствора в виде темно-синего мелкокристаллического вещества. Электронный спектр поглощения продукта в среде ТГФ представляет собой суперпозицию полос, относящихся к фталоцианиновому и о-иминохиноновому анионным лигандам. Комплекс имеет

интенсивное поглощение в УФ-, видимом и ближнем ИК-диапазоне (см. рисунок), что необходимо для эффективных фотовольтаических материалов.



Спектр поглощения в растворе ТГФ

Фотовольтаические свойства были исследованы на многослойной [ITO/complex/C_{60}/Yb] ячейке при освещении симулятором AM 1.5G. При нанесении слоев методом испарения-конденсации в вакууме было установлено, что полученный комплекс подвергается частичному термораспаду и не позволяет получить пленку высокого качества. Это негативно отразилось на рабочих характеристиках ячейки: э.д.с. холостого хода U_{oc} не превысило 150 мВ, ток короткого замыкания J_{SC} 0,2 μА/см^2.

По данным электронной и колебательной спектроскопии полученный и аналогичные комплексы других лантаноидов не претерпевают молекулярных изменений при обработке ионизирующим излучением.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-33-00241 мол_а.

1. Maleev A.A., Pushkarev A.P., Ilichev V.A., Lopatin M.A., Samsonov M.A., Fukin G.K., Pakhomov G.L., Travkin V.V., Grishin I.D., Bochkarev M.N. Monophthalocyanine complexes of samarium and terbium with axial ligands: synthesis, structure and optoelectronic properties // J. Rare Earths., 2014., T. 32., C. 1101–1108.

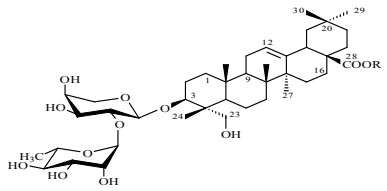
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ТРИТЕРПЕНОВЫХ ГЛИКОЗИДОВ С АМИНОКИСЛОТАМИ

Н.И. Борисенко, А.В. Лекарь, Е.В. Максименко, С.Н. Борисенко, С.С. Хизриева, Я.И. Суржикова, Е.Д. Папковская

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

boni@ipoc.rsu.ru

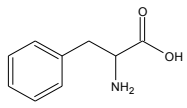
Молекулы тритерпеновых гликозидов растений семейства аралиевых (Araliaceae Juss.): гликозида α-хедерин (гликозид 1) и хедеракозида С (гликозид 2) обладают полярными функциональными группами, что обуславливает способность их к ассоциации и связыванию широкого ряда соединений. В данной работе исследовано взаимодействие гликозидов 1 и 2 с неполярными аминокислотами (триптофаном, фенилаланином), полярными аминокислотами (тирозином, гистидином), а также аминопроизводными пурина (аденином и гуанином).



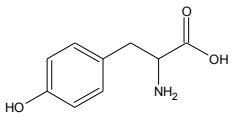
1: R=H

2: R=←βGlcp-(6←1)-βGlcp-(4←1)-αRhap

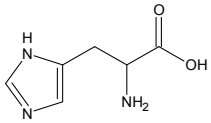
Триптофан



Фенилаланин



Тирозин



Гистидин

Среди исследованных аминокислот наблюдали

автоассоциацию тирозина и фенилаланина с максимальным коэффициентом ассоциации 4. В присутствии сапонинов автоассоциация аминокислот не наблюдалась.

В ряду исследованных аминокислот формирование комплексов с гликозидом 2 достаточно слабое (интенсивность пиков соответствующих комплексов не превышала 2%), за исключением полярного гистидина, где интенсивность пика в спектре отрицательных ионов достигла 28,2%. Во всех исследованных случаях для комплексов с гликозидом 2 зафиксирован коэффициент ассоциации (хозяин:гость) 1:1.

Более разнообразное взаимодействие наблюдали для аминокислот и гликозида 1. Так в спектре отрицательных ионов обнаружены пики однозарядных комплексов гликозид 2 с тирозином в соотношении «хозяин-гость» 1:1 (18,96%), 2:1 (0,83%), 3:1 (0,03%). Неполярные аминокислоты триптофан и фенилаланин образовали одно- и двухзарядные анионы в соотношении «хозяин-гость» 1:1 и 4:2 с интенсивностями 9% и 0,3% соответственно. Гистидин образует протонированные комплексы в соотношении 1:1 и 2:1 с меньшей интенсивностью пиков 2,35% и 0,12%. Полученные закономерности указывают на то, что формирование комплексов аминокислот с гликозидом 1 осуществляется через ароматическую часть молекулы и эффективность взаимодействия определяется наличием заместителей.

Полученные результаты показывают, что тритерпеновые гликозиды формируют комплексы не только с лекарственными веществами, как было показано нами ранее, но и с аминокислотами, входящими в состав белков, а также с нуклеиновыми основаниями, входящими в состав нуклеиновых кислот (ДНК, РНК и др.), а следовательно, могут влиять на активность биомолекул.

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

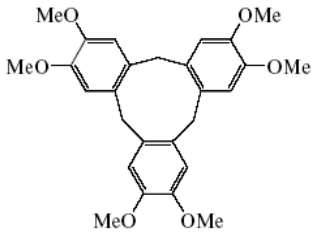
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ КОМПЛЕКСОВ ЦИКЛОТРИВЕРАТРИЛЕНА С ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНОМ, ПОЛУЧЕННЫХ В СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ

Н.И. Борисенко, А.В. Лекарь, Е.В. Максименко, С.Н. Борисенко, С.С. Хизриева, Я.И. Суржикова, Е.Д. Папковская

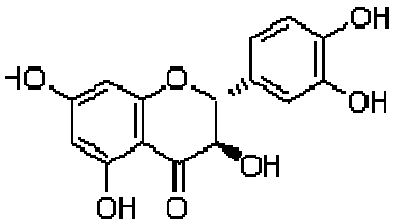
НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

boni@ipoc.rsu.ru

Для синтеза модельных комплексов включения с биофлавоноидами (дигидрокверцетином – ДГК) в данном исследовании использован циклотривератрилен (CTV), молекула которого, как известно, имеет весьма гибкую структуру, обуславливающую способность CTV связывать анионы и нейтральные молекулы, как в растворе, так и в твердом состоянии. Предпочтительная конформация центрального девятичленного кольца CTV (производное циклононатриена) – это конформация «корона», которая вынуждает все три арильных цикла располагаться в одном направлении. Для CTV характерно «самовключение» молекул, которое делает, казалось бы, привлекательную блюдцеобразную форму полости неприемлемой для включения гостя, и большинство соединений включений CTV содержат частицы гостей только в каналах между стопками молекул CTV.



Циклотривератрилен (CTV)



Дигидрокверцетин (ДГК)

В настоящей работе синтез комплексов CTV с дигидрокверцетином проведен в условиях субкритической воды. Для идентификации продуктов реакции использованы методы ЯМР- и масс-спектрометрии с ионизацией электроспреем.

В результате исследований в масс-спектрах положительных ионов помимо пиков, принадлежащих автоассоциатам CTV, идентифицированы однозарядные протонированные, а также аддукты с Na^+ и K^+, моно-, ди-, три- и тетрамеры CTV, содержащие по одной молекуле дигидрокверцетина. Показано, что с ростом температуры субкритической воды (в интервале 120–230 ^{0}C) увеличивалась интенсивность пиков в масс-спектрах, а следовательно, и содержание комплексов CTV-дигидрокверцетин. Причем с ростом температуры увеличивалась вероятность включения дигидрокверцетина в три- и тетрамеры CTV. При температуре 150 ^{0}C и выше регистрировались комплексы «CTV–ДГК» с включением молекулы воды.

В отличие от комплексов с β-циклодекстрином, включение дигидрокверцетина молекулой цикловератрилена не привело к существенному изменению растворимости полученных комплексов, что, по-видимому, обусловлено различными механизмами формирования соответствующих комплексов.

Полученные результаты открывают перспективы создания комплексов CTV с биофлавоноидами с использованием субкритических технологий.

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

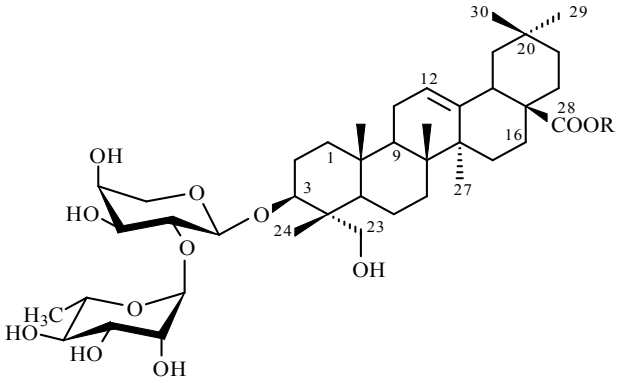
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ КОМПЛЕКСОВ ТРИТЕРПЕНОВЫХ ГЛИКОЗИДОВ СЕМЕЙСТВА АРАЛИЕВЫХ С МОДЕЛЬНЫМИ ФАРМАКОНАМИ

Н.И. Борисенко, А.В. Лекарь, Е.В. Максименко, С.Н. Борисенко, С.С. Хизриева, Я.И. Суржикова, Е.Д. Папковская

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

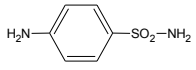
boni@ipoc.rsu.ru

В последнее время широко изучается комплексообразование фармаконов с различными сапонинами. В качестве перспективных комплексообразователей нами рассмотрены одни из самых распространенных тритерпеновых гликозидов растений семейства аралиевых (Araliaceae Juss.): тритерпеновые гликозиды α-хедерин (гликозид 1) и хедеракозид С (гликозид 2).

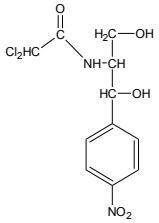


1: R=H; 2: R=←βGlcp-(6←1)-βGlcp-(4←1)-αRha

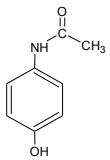
С использованием масс-спектрометрии с ионизацией электроспреем исследована эффективность формирования комплексов моно- и дигликозилированных сапонинов с лекарственными соединениями: стрептоцидом, левомицетином, парацетамолом.



Стрептоцид



Левомицетин



Парацетамол

Среди исследованного ряда веществ по масс-спектрометрическим данным наиболее эффективное формирование комплексов (регистрируемое масс-спектрометрией) происходит между стрептоцидом и хедеракозидом С (2). В смеси гликозида 2 и стрептоцида в масс-спектре отрицательных ионов обнаружены пики двузарядных ионов с m/z 1325,01 и 1423,03, идентифицированные как комплексы димеров сапонина, включающие одну и две молекулы фармакона [2MSp2+MStr+K-3H]-2 и [2MSp2+2MStr+K+H_2O-3H]-2 с интенсивностями 18,29% и 9,85% соответственно. Эффективность формирования комплексов в смеси гликозида 1 и стрептоцида существенно меньше.

В ряду представленных соединений формирование комплекса с гликозидом 1 наиболее эффективно происходит в присутствии левомицетина. В масс-спектре отрицательных ионов зафиксирован пик m/z 1071,66 с интенсивностью 7,42%, который принадлежит депротонированному комплексу гликозида 2 и левомицетина [MSp2+MLev-H]-1. Наиболее слабое взаимодействие с представленными тритерпеновыми гликозидами демонстрировал парацетамол. Таким образом, результаты масс-спектрометрических исследований комплексов «хозяин–гость» между моно- и дигликозилированным сапонинами и фармацевтическими препаратами демонстрируют перспективность использования тритерпеновых гликозидов растений семейства аралиевых в молекулярном капсулировании лекарственных веществ. Молекулы гликозидов обладают полярными функциональными группами, что обуславливает способность их к ассоциации и связыванию с лекарственными веществами. Полученные при этом комплексы позволят снизить дозу препарата, уменьшить побочные эффекты и пролонгировать его действие.

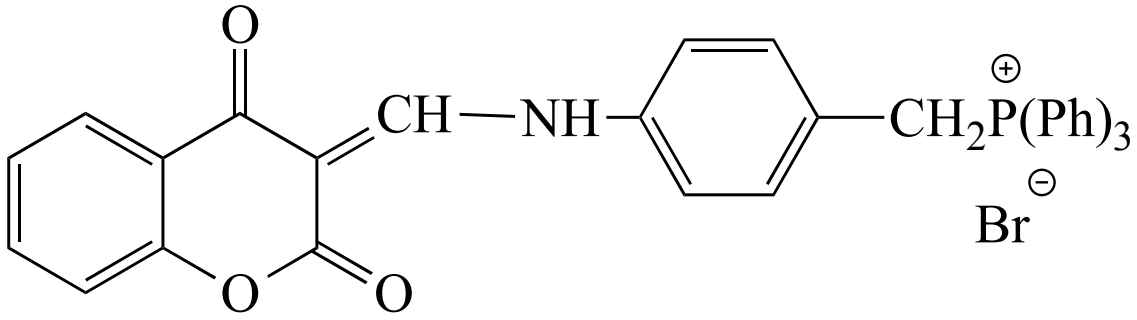
Работа выполнена при финансовой поддержке внутреннего гранта Южного федерального университета № ВнГр-07/2017-04.

СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ МЕТАЛЛХЕЛАТОВ Ni(II), Cu(II), Zn(II) С ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМ ПРОИЗВОДНЫМ 4-ГИДРОКСИ-3-ФОРМИЛКУМАРИНА

С.А. Бородкин[1], Л.Д. Попов[1], И.Н. Щербаков[1], Ю.В. Ревинский[2], Ш.А. Маркарян[3]

[1]Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
[2]Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия
[3] Ереванский государственный университет, г. Ереван, Армения
saborod@list.ru

Путем конденсации 4-гидрокси-3-формилкумарина с бромидом 4-аминобензил(трифенил)фосфония получена фосфониевая соль, имеющая енаминное строение (см. рисунок).



Строение фосфониевого енамина, содержащего кумариновый фрагмент

В ЯМР ^{1}H спектре полученного соединения, снятого в ДМСО-d_6, наблюдаются два комплекта сигналов, отвечающих двум изомерным формам, которыми, судя по константам спин-спинового взаимодействия (КССВ) NH-протона с CH-протоном, являются E- и Z-енаминные таутомеры в соотношении 3:1.

В спектре ЯМР ^{1}H в ДМСО-d^6 сигналы от протона NH-группы наблюдаются в виде двух дублетов в области 13,33 м.д. (3/4H, J = 13,6 Гц) и 11,75 м.д. (1/4H, J = 12,8 Гц); сигнал от азометинового протона E-формы интенсивностью 3/4H наблюдается в виде дублета с J = 13,6 Гц при 8,79 м.д., в то время как сигнал от азометинового протона Z-формы интенсивностью 1/4H наблюдается в виде уширенного дублета с J = 12,8 Гц при 8,85 м.д.; сигналы от ароматических протонов наблюдаются в

области от 7 м.д. до 8 м.д.; сигнал от протонов CH_2-группы наблюдается в виде дублета с J = 15,6 Гц при 5,23 м.д.

В ИК-спектре енамина наблюдаются следующие основные сигналы: полоса поглощения при 3359 $см^{-1}$, отвечающая валентным колебаниям NH-группы, полоса поглощения при 1718 $см^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям карбонильной группы пиранового фрагмента, полоса поглощения при 1630 $см^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям ациклической группировки C=C, полоса валентных колебаний P–Ph при 1436 $см^{-1}$ и полосы, отвечающие валентным колебаниям C–H-связей ароматических фрагментов, в области 3055 $см^{-1}$.

При взаимодействии фосфониевого енамина с ацетатами металлов – двухвалентными цинком, медью, никелем были синтезированы комплексы, которые, на основании данных элементного анализа, соответствуют составу ML_2.

В ИК-спектрах комплексов наблюдается исчезновение валентных колебаний NH-группы в области 3359 $см^{-1}$, а группа C=O проявляется в виде двух полос в области 1655–1685 $см^{-1}$. Также происходит сдвиг в длинноволновую область и полосы поглощения C=C, которая наблюдается тоже в виде двух пиков в области 1600–1610 $см^{-1}$. Полоса валентных колебаний P–Ph наблюдается при 1438±2 $см^{-1}$.

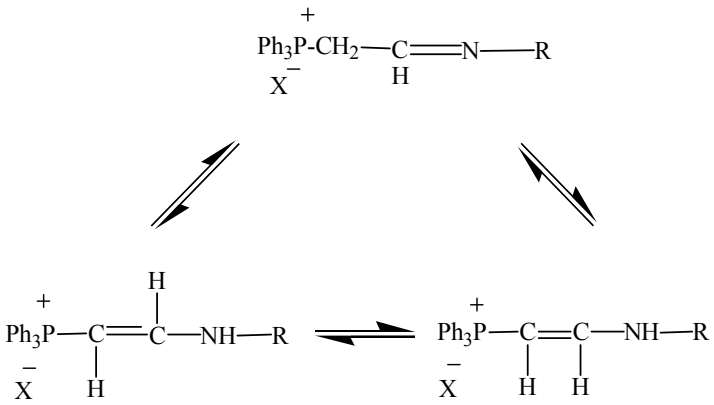
В ЯМР ^1H в спектре комплекса цинка, по сравнению со спектром лиганда, происходит исчезновение сигнала от N–H протона и, также как и в спектре лиганда, наблюдаются два комплекта сигналов, отвечающих двум изомерным формам, в которых, скорее всего, лиганд существует также в виде E- и Z-енаминных таутомерных форм в соотношении 3:1. Цинковый комплекс сильно люминесцирует в порошке белым цветом.

Работа выполнена при финансовой поддержке внутреннего гранта ЮФУ ВнГр-07/2017-35.

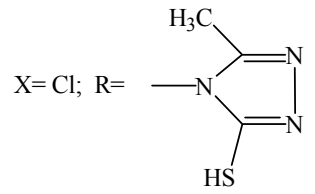
СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОСФОНИЕВЫХ ЕНАМИНОВ

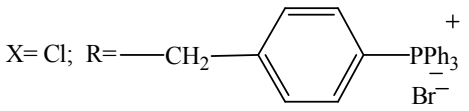
С.А. Бородкин[1], Л.Д. Попов[1], И.Н. Щербаков[1], Ш.А. Маркарян[2]
[1]Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
[2]Ереванский государственный университет, г. Ереван, Армения
ldpopov@mail.ru

При взаимодействии хлорида (формилметил)трифенилфосфония с различными аминами были получены новые фосфониевые соли **1** (см. рисунок).



E **1** **Z**





X= PF_6; R= $-C_4H_9$

Возможные таутомерные формы продуктов конденсации хлорида (формилметил)трифенилфосфония с аминами

Известно, что продукты конденсации хлорида (формилметил)трифенилфосфония с ароматическими аминами существуют в енаминной форме. Согласно результатам ЯМР ^{1}H исследований полученных нами соединений, все они также существуют в растворе ДМСО в енаминной форме. В спектрах ЯМР ^{1}H всех соединений отсутствуют сигналы от CH_2-группы, связанной с атомом фосфора, а наблюдаются сигналы от протонов NH-группы, что подтверждает их существование в енаминной форме. По значениям J_{CHCH}, в соответствии с литературными данными, можно сделать вывод о существовании этих соединений в транс(E)-форме.

Например, в ЯМР ^{1}H спектре соединения, полученного из N-аминомеркаптотриазола, кроме сигналов от ароматических протонов и протонов группы CH_3, наблюдаются 4 однопротонных сигнала: при 13,8 м.д. от NH протона, при 10,55 м.д. от SH протона и сигналы от CH протонов при 6,88 м.д. и 5,49 м.д. Сигналы от CH протонов наблюдаются виде триплетов за счет расщепления на соседнем CH протоне и атоме фосфора.

После дейтерирования сигналы от протонов групп SH и NH исчезают. Интересно отметить, что сигнал, присутствующий в спектрах всех соединений в области 5,49 м.д. и соответствующий сигналу CH-протона, связанного с атомом фосфора, исчезает после дейтерирования, что свидетельствует о его кислом характере и способности замещаться на ион металла.

В ИК-спектрах полученных соединений присутствуют полосы поглощения, соответствующие енаминной форме, а именно: полосы поглощения NH-групп в области 3400–3500 см$^{-1}$, C=C в области 1615–1630 см$^{-1}$, P–Ph в области 1435–1442 см$^{-1}$.

В электронных спектрах поглощения соединений **1** в ДМСО наблюдается по одной длинноволновой полосе поглощения в области 260–320 нм, обусловленной π-π переходами в ароматических фрагментах.

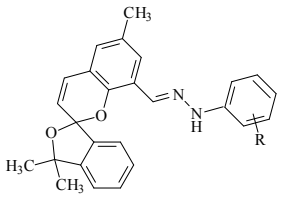
Работа выполнена при финансовой поддержке внутреннего гранта ЮФУ ВнГр-07/2017-35.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ НОВЫХ ГИДРАЗОНОВ НА ОСНОВЕ СПИРОПИРАНА РЯДА 3,3-ДИМЕИЛ -[2Н-1-БЕНЗОПИРАН-2,1-[2]-ОКСАИНДАНА]

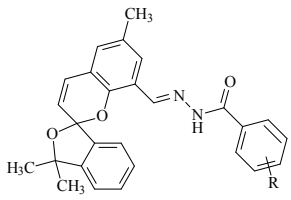
А.О. Буланов, Ю.П. Туполова, А.С. Алабина
Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
bob_1999@mail.ru

Синтез новых производных спиропиранов позволяет получать лигандные системы на их основе, способные образовывать комплексные соединения металлов с участием различных донорных центров молекулы, так в координации иона металла может быть задействован мерацианиновый кислород «открытой» формы спиропирана, возникновение которой происходит в процессе комплексообразования.

В этой связи, нами были получены две серии новых гидразонов, способных образовывать комплексные соединения с различным строением координационного узла, на основе спиропирана и замещенного фенилгидразина типа 1, а также гиразидов замещенной бензойной кислоты типа 2.



1



2

Состав и строение полученных соединений подтверждены данными элементного анализа, ЯМР- и ИК-спектроскопии, а также методами квантово-химического моделирования.

Нами были проведены квантово-химические расчеты с целью моделирования электронного и пространственного строения новых гидразонов, в том числе их электронных спектров. Исследованы ацидохромные свойства гидразонов и реакция комплексообразования с ионами солей переходных металлов в растворе.

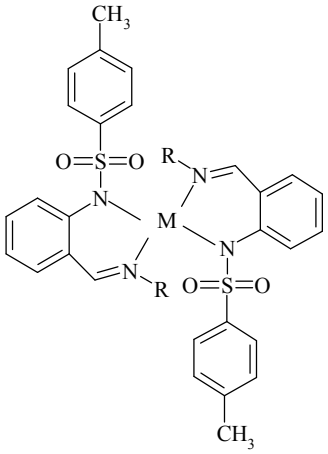
Работа выполнена при финансовой поддержке Южного федерального университета (грант № 213.01-07-2014/03ПЧВГ).

КОМПЛЕКСЫ ЦИНКА И КАДМИЯ С N-[2-(АЛКИЛИМИНОМЕТИЛ)ФЕНИЛ]-4-МЕТИЛБЕНЗОЛСУЛЬФАМИДАМИ И ИХ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

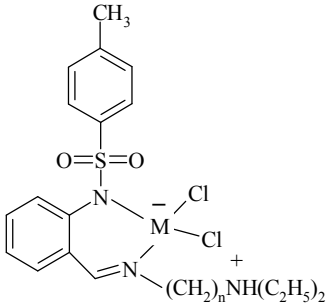
А.С. Бурлов[1], В.Г. Власенко[2], Ю.В. Кощиенко[1], Л.Д. Попов[3], Я.В. Зубавичус[4], В.Н. Хрусталев[4,5]

[1]*НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия*
[2]*НИИ физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия*
[3]*Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия*
[4]*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», г. Москва, Россия*
[4]*Российский университет дружбы народов, г. Москва, Россия*
anatoly.burlov@yandex.ru

Методами химического (ХС) и электрохимического (ЭС) синтезов получены комплексы цинка и кадмия с 2-(N-тозиламино)бензальаллиламином и 2-(N-тозиламино)-бензаль-N,N-диэтилэтилендиамином (**1** и **2**).



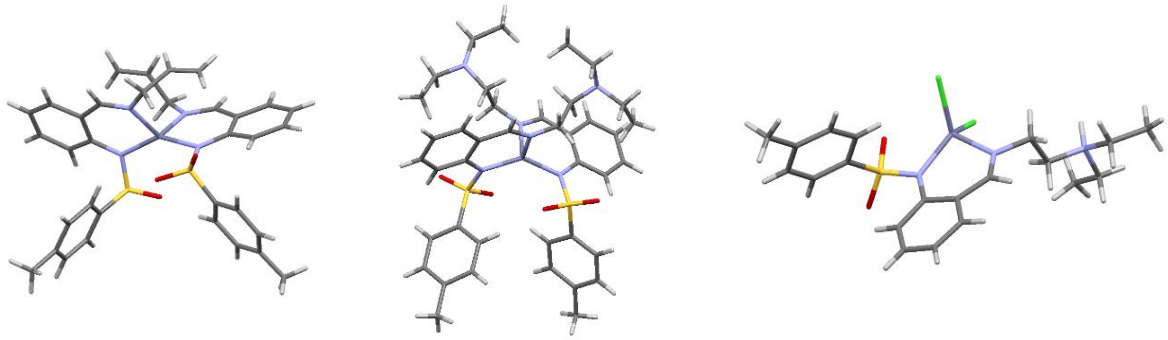
1



2

1а R = $CH_2CH{=}CH_2$, M = Zn; **1б** R = $CH_2CH{=}CH_2$, M = Cd;
1в R = $CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$, M = Zn; **1г** R = $CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$, M = Cd;
1д R = $CH_2CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$, M = Zn; **1е** R = $CH_2CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$, M = Cd;
1ж R = $CH_2CH_2P(C_6H_5)_2$, M = Zn; **2а** M = Zn, n = 2; **2б** M = Zn, n = 3;
2в M = Cd, n = 2; **2г** M = Cd, n = 3

Строение комплексов **1а–ж**, **2а–г** подтверждено данными элементного анализа ИК- и ^{1}H ЯМР-спектроскопии. Кристаллические структуры комплексов **1а, 1в**, **2а** установлены методом РСА (см. рисунок).



1а **1в** **2а**

Вид молекул комплексов **1а, 1в**, **2а**

ЭСП растворов бисхелатных комплексов Zn(II) и Cd(II) **1а–ж** в ДМСО и толуоле характеризуются сходными по форме и положению, но отличающимися по интенсивности, длинноволновыми полосами поглощения с максимумами при 348 нм (**1д**, **1е**), 354 нм (**1в**, **1ж**) и 356 нм (**1г**) и с максимумами при 360 нм (**1д**, **1ж**) и 361 нм (**1а**, **1б**). ЭСП цвиттерионных комплексов **2а–в** в ДМСО характеризуются длинноволновыми полосами поглощения с максимумами при 313 нм (**2а**), 334 нм (**2б**) и 352 нм (**2в**). Молярные коэффициенты экстинкции цвиттерионных комплексов **2а–в**, в сравнении с соответствующими бисхелатными соединениями **1в, 1д, 1г** в 2,7–4,0 раза меньше.

Флуоресценция комплексов **1** и **2** наблюдается в сине-фиолетовой области спектра с максимумами полос ФЛ при 426–448 нм. Эффективность флуоресценции комплексов **1** и **2** достаточно высока – их квантовые выходы достигают значений 0,20–0,34.

Исходя из своих люминесцентных характеристик и термической устойчивости, полученные комплексы **1**, **2** могут найти применение в качестве излучающих слоев при конструировании OLED устройств.

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания Минобрануки (проект 4.5388.2017/8.9).

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА С БИДЕНТАТНЫМИ АЗОМЕТИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

А.С. Бурлов[1], В.Г. Власенко[2], Ю.В. Кощиенко[1], Н.И. Макарова[1], А.А. Зубенко[3], Ю.Д. Дробин[3], Л.Н. Фетисов[3], Я.В. Зубавичус[4], А.Л. Тригуб[4], Д.А. Гарновский[5], С.И. Левченков[5]

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

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

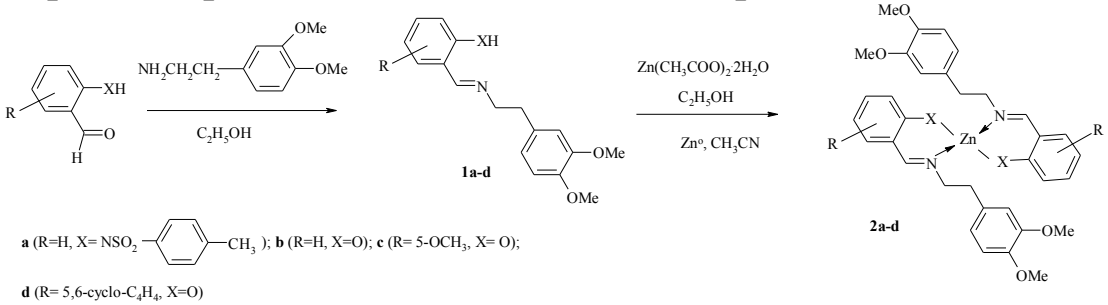
[3]*Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский ветеринарный институт, г. Новочеркасск, Россия*

[4]*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», г. Москва, Россия*

[5]*Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия*

anatoly.burlov@yandex.ru

Получена серия комплексов цинка бидентатных азометиновых лигандов 2-тозиламинобензальдегида, 2-гидроксибензальдегидов, 2-гидрокси-5-метоксибензальдегидов, 2-гидроксинафтальдегида и 3,4-диметоксифенилэтиламина.



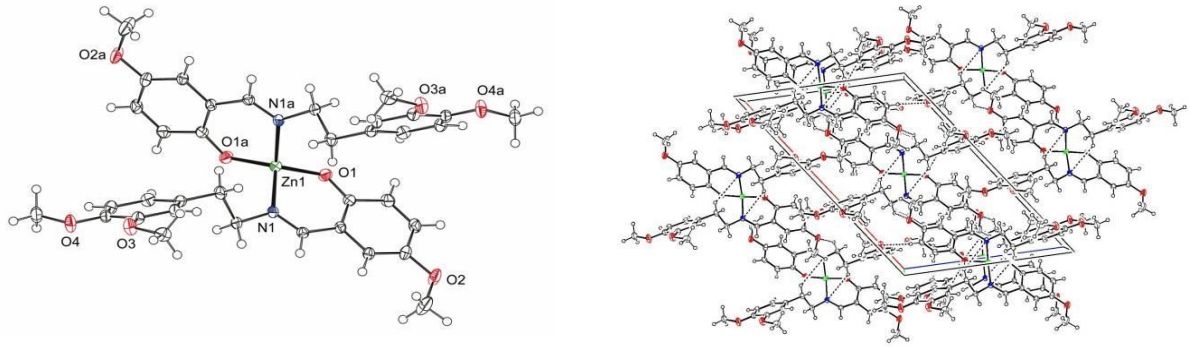
a (R=H, X= NSO_2–CH_3); **b** (R=H, X=O); **c** (R= 5-OCH_3, X= O);

d (R= 5,6-cyclo-C_4H_4, X=O)

Строение азометинов **1a–d** и комплексов цинка **2a–d** установлено на основе данных ИК-, ^{1}H ЯМР-спектроскопии и элементного анализа.

Локальное атомное строение комплексов **2a–d** установлено из анализа EXAFS Zn *K*-краев поглощения. Показано, что все комплексы имеют тетраэдрическое окружение из двух атомов кислорода и 2 атомов азота, кроме **2a,** где ион цинка

координирован четыремя атомами азота. Эти результаты подтверждаются данными РСА для комплекса **2c** (см. рисунок).



Молекулярное и кристаллическое строение комплекса **2c**

Комплексы **2a–d** демонстрируют яркую синюю и зеленую фотолюминесценцию. Максимумы полос флуоресценции соединений находятся в широкой спектральной области 428–497 нм. Эффективность флуоресценции исследуемых соединений также изменяется в широких пределах (φ = 0,04–0,45) в зависимости от их структуры. Комплексы **2a–c** (φ = 0,11–0,45) демонстрируют более высокие квантовые выходы флуоресценции, чем их аналог **2d** (φ = 0,04). Введение электронодонорной 5-метоксигруппы в альдегидный фрагмент приводит к значительному тушению флуоресценции соединения **2c** (φ = 0,11) по сравнению с **2d** (φ = 0,45).

Комплексы цинка **2a–d** по сравнению с лигандами проявили более высокую фунгистатическую активность, причем два комплекса проявили фунгистатическую активность, которая не наблюдалась у соответствующих лигандов, а у двух комплексов фунгистатическая активность увеличилась в 1,3 раза по отношению к активности соответствующих лигандов. В случае протистоцидной активности в отличие от комплексов лиганды проявили высокую протистоцидную активность. Можно сделать заключение о перспективности поиска антипротозойных препаратов в ряду азометинов, содержащих 2-(3,4-диметоксифенил)этилиминометильную группу в фенильном или нафталиновом кольце, и фунгицидных препаратов в ряду комплексов цинка с этими соединениями.

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания Минобрануки (проект 4.5388.2017/8.9).

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ 3-ГИДРОКСИНАФТОИЛГИДРАЗОНА-3,5-ДИТРЕТ-БУТИЛБЕНЗОХИНОНА-1,2 И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С Zn(II), Cd(II), Ni(II) И Co(II)

А.С. Бурлов[1], С.Б. Зайченко[1], Л.Д. Попов[2], Г.С. Бородкин[1], В.Г. Власенко[3], Н.И. Макарова[1], И.С. Васильченко[1], Е.В. Коршунова[1], К.А. Лысенко[4], С.И. Левченков[2,5]

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

[2] *Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия*

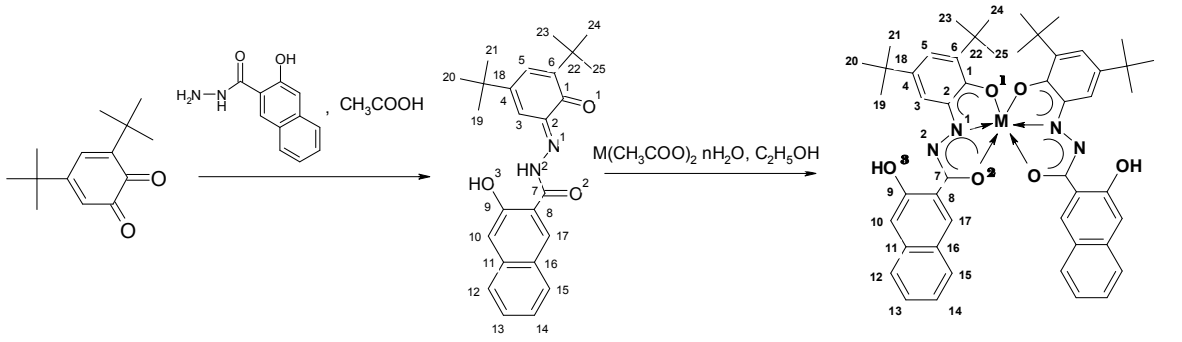
[3]*НИИ физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия*

[4]*Институт элементоорганических соединений им. Н.А. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия*

[5]*Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия*

anatoly.burlov@yandex.ru

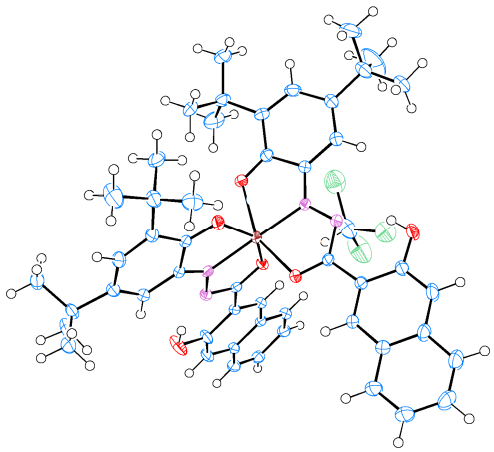
Синтезированы новые комплексы Zn(II), Cd(II), Ni(II) и Co(II) с 3-гидроксинафтоилгидразона-3,5-дитрет-бутилбензохиноном-1,2.



1 **2** M= Zn (а), Cd (б), Ni (в). Co (г)

Лиганд **1** и комплексы **2** охарактеризованы методами элементного анализа, ИК-, УФ-спектроскопии, квантово-химических расчетов и магнетохимии (для комплексов Ni(II) и Co(II)). Строение полученных соединений исследовали методами гетероядерной (^{1}H, ^{13}C, ^{15}N, ^{113}Cd) и двумерной (COSY, HSQC, HMBC) спектроскопии ЯМР. Для полного отнесения химических сдвигов в спектрах ^{1}H ЯМР использована двумерная импульсная последовательность COSY. На основании ^{1}H, ^{13}C, ^{15}N

ЯМР-спектральных исследований и квантово-химических расчетов сделан вывод о монодепротонировании **1** при образовании комплексов металлов и реализации его таутомерной азо-формы. Проведенный РСА комплекса цинка **2а** подтверждает данный вывод.



Молекулярное строение комплекса цинка **2а**

Комплексы никеля и кобальта **2в,г** парамагнитны. Значения $\mu_{эф}$ = 3,04 М.Б. (293 К) для **2в** и $\mu_{эф}$ = 4,95 М.Б. (293 К) для **2г**, соответственно, и не меняются с понижением температуры, что свидетельствует об их моноядерном строении с реализацией октаэдрических структур, аналогичных комплексу **2а**.

В отличие от электронного спектра поглощения (ЭСП) соединения **1** ($\lambda_{макс}$ = 456 нм), в спектральном диапазоне ЭСП от 380 нм до 700 нм комплексов **2а** и **2б** имеются две полосы поглощения с максимумами в диапазонах 400–417 нм и 511–519 нм, что проявляется в более глубоком окрашивании их растворов.

Интерпретация ЭСП соединения **1** и комплексов **2а,б** проведена на основе квантово-химических расчетов в приближении нестационарной теории функционала плотности (TD-DFT). Как исходный лиганд **1**, так и металлокомплексы **2а** и **2б** не люминесцируют в растворе ацетонитрила при комнатной температуре.

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания Минобрануки (проект 4.5388.2017/8.9).

3-АМИНО(АЗИДО)-4,6- ДИАРИЛТИЕНОПИРИДИНЫ И 2-АРИЛБЕНЗОТИЕНО-НАФТИРИДИНЫ: СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

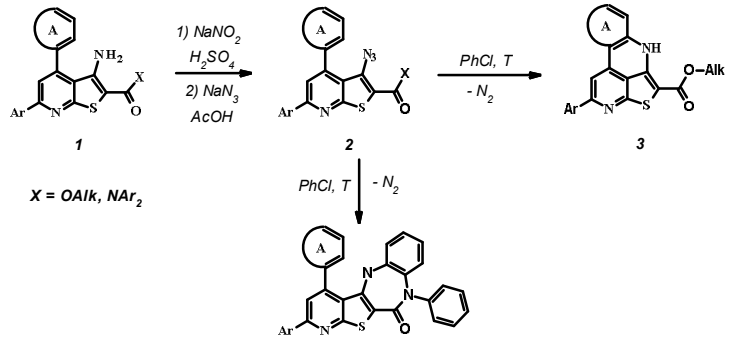
В.К. Василин[1], В.А. Волынкин[2], А.В. Гижинская[2], Е.А. Канищева[1], Г.Д. Крапивин[1]

[1]Кубанский государственный технологический университет, г. Краснодар, Россия

[2]Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

vva@chem.kubsu.ru

Серия производных тиенопиридина получена согласно приведенной ниже схеме.



Амины 1, нафтиридины 3 и бензодиазепины 4 имеют близкую по электронному строению хромофорную систему – тиенопиридиновый цикл, арильный заместитель в положении 4 и электронодонорную аминогруппу в положении 3 тиенопиридинового фрагмента. Соединения 1 - 4 представляют собой кристаллические вещества ярко-желтого цвета, люминесцирующие при облучении их УФ светом.

Полученные соединения исследованы методами ЯМР, ИК, УФ и люминесцентной спектроскопии. Эффективность люминесценции для некоторых соединений из исследованного ряда достаточно высока: квантовый выход для амил 3-амино-4,6-бис(4-метилфенил)тиено[2,3-b]пиридин-2-карбоксилата - 61,3%, для 3-азидо-*N*-фенил-*N*-метил-4,6-дифенилтиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксамида - 63,7%.

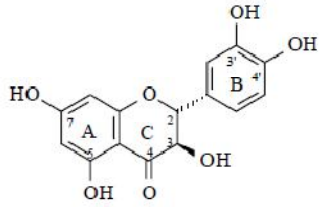
Работа выполнена при финансовой поддержке «Российского фонда фундаментальных исследований» (РФФИ), договор № 18-33-00184\18.

СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ С ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНОМ

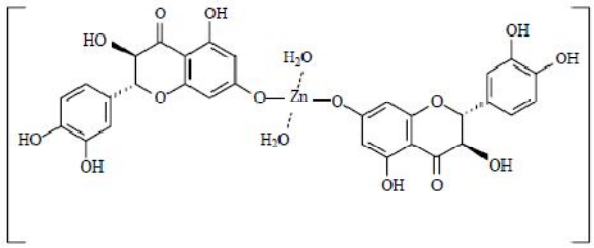
В.Г. Васильев[1], Н.Н. Трофимова[2], Е.В. Столповская[2], В.А. Бабкин[2], С.В. Федоров[2], Г.А. Калабин[1]

[1]Российский университет дружбы народов, г. Москва, Россия
[2]Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, г. Иркутск, Россия
vasyavasilyev@mail.ru

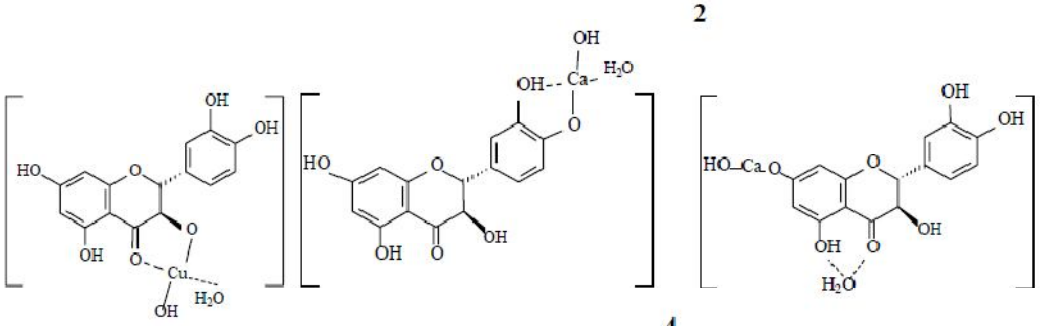
Комплексные соединения металлов, где в качестве лигандов (L) выступают депротонированные молекулы природных полифенолов, и, в частности, флавоноидов, все больше привлекают внимание исследователей благодаря фармакологической перспективности новых соединений на их основе.



1



2

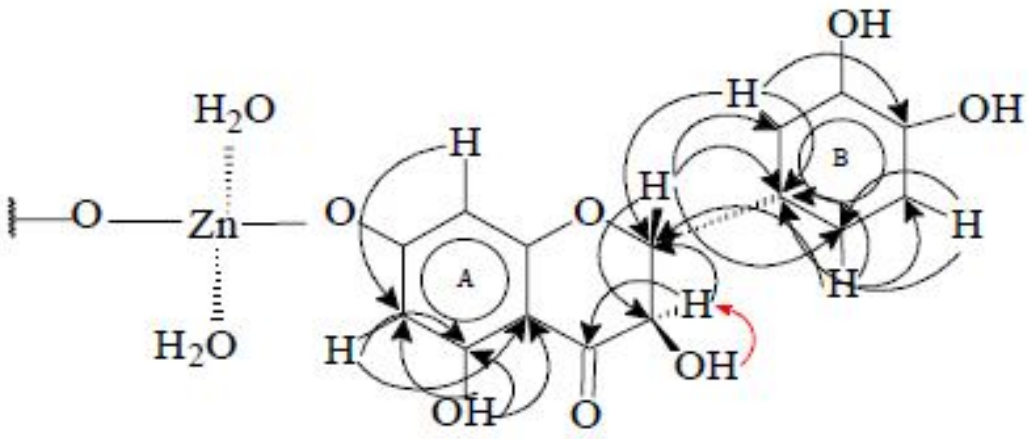


3 4

Изучено взаимодействие ионов двухвалентных металлов с транс-2R3R-дигидро-2-(3,4-дигидроксифенил)-3,5,7-тригидрокси-4Н-1-бензопиран-4-оном (дигидрокверцетином, 1), приводящее к образованию комплексных соединений цинка (2) меди (3) и кальция (4). Методами ИК-, ЯМР-спектроскопии, термогравиметрического, элементного и рентгеноспектрального энергодисперсионного микроскопического анализов определено

строение полученных комплексных соединений. Показано, что соединение 2 имеет структуру $[ZnL_2(H_2O)_2]$, где L – депротонированный дигидрокверцетин. Для комплекса 3 установлена структура $[CuLOH(H_2O)]$, для комплекса 4 предложена структура $[CaLOH(H_2O)]$. В полученных соединениях определены наиболее вероятные сайты связывания флавоноидного лиганда металлом. В цинковом комплексе 2 оба флавоноидных лиганда L координированы к иону цинка через кислородный атом гидроксильной группы при С-7. В комплексном соединении 3 связывание флавоноидного лиганда ионом меди(II) осуществляется по положению 3-OH-4-C=O. В комплексе 4 равновероятно комплексообразование по двум местам связывания флавоноидного лиганда ионом кальция: с участием кислородного атома при С-4’ и/или кислородного атома гидроксильной группы при С-7 в кольце А.

Наиболее существенным для определения положения координации иона металла с флавоноидным лигандом является сопоставление сигналов протонов гидроксильных групп в ПМР-спектрах исходного флавоноида и комплексных соединений. Анализ 2D ЯМР-спектров ДКВ выявил наличие спин-спиновых взаимодействий с ядрами ^{1}H и ^{13}C протонов гидроксильных групп, вступающих во внутримолекулярные водородные связи.



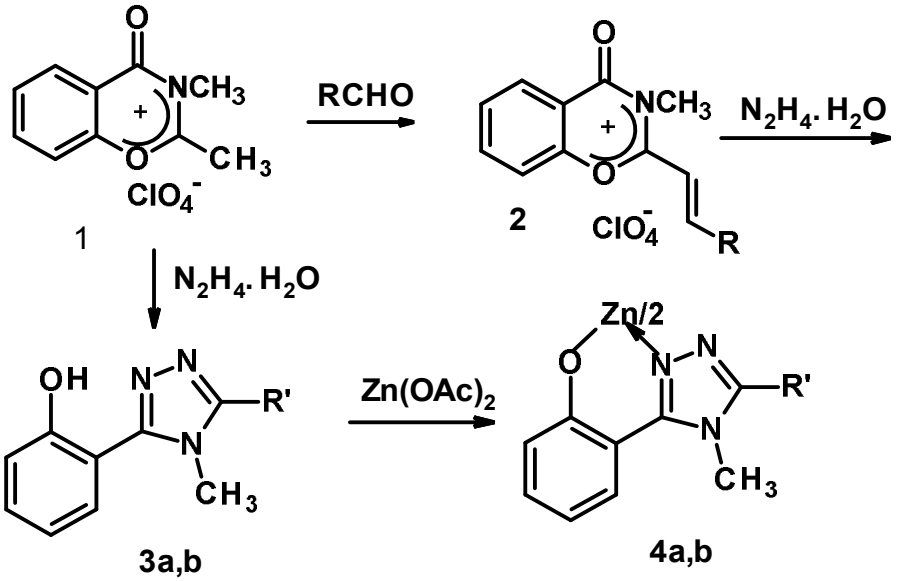
Наличие гетеро- и гомоядерных корреляций по данным HMBC и COSY

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ КОМПЛЕКСОВ Zn(II) С 5-(2-ГИДРОКСИФЕНИЛ)-1,2-ДИМЕТИЛ(1-МЕТИЛ-2-ВИНИЛАРИЛ)-1Н-1,3,4-ТРИАЗОЛАМИ

Н.И. Викрищук[1], Л.Д. Попов[1], А.Д. Белдовская[2], И.Е. Михайлов[2,3], Ю.В. Ревинский[2]

[1]Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
[2]Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия
[3]НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия
natvi2004@mail.ru

Интерес, вызываемый производными 1,3,4-триазола, обусловлен уникальными свойствами этих соединений: биологической активностью (1,3,4-триазолы проявляют антимикробную, противотуберкулезную, антигрибковую, противовоспалительную активность) [1], высокой комплексообразующей способностью, а также интересными спектрально-люминесцентными свойствами [2, 3]. Синтез металлокомплексов был осуществлен по следующей схеме:



R = 4-BrC_6H_4; R' = CH_3(а), 4-$BrC_6H_4CH{=}CH$ (б)

В ИК-спектрах комплексов **4a,b** наблюдается существенное смещение полос поглощения связей C=N в слабое поле по сравнению с соответствующими полосами в лигандах **3a,b**.

При этом полосы связей C=N, участвующих в комплексообразовании, сдвигаются на 20 $см^{-1}$ (**4a**) и 40 $см^{-1}$ (**4b**), в то время как величина смещения полос связей C=N, не входящих в хелатный узел, несколько ниже (15 $см^{-1}$ (**4a**) и 26 $см^{-1}$ (**4b**)) [4].

В спектрах ЯМР ^1H металлокомплексов **4a,b** отсутствуют сигналы HO-группы, а сигналы протонов ароматического кольца (6,55–7,71 м.д.) сдвинуты в сильное поле по сравнению с исходными лигандами, в то время как сигналы метильных групп претерпевают небольшой слабопольный сдвиг (2,46–3,78 м.д.).

Синтезированные комплексы **4a,b** состава L_2Zn интенсивно люминесцируют (φ = 0,11–0,36), что позволяет отнести их к широко востребованным металлокомплексным люминофорам, излучающим в фиолетовой области видимого спектра.

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

1. Moulin A., Bibian M., Blayo A.-L., El Habnouni S., Martinez J., Fehrentz J.-A. Synthesis of 3,4,5-trisubstituted-1,2,4-triazoles // Chem. Rev. 2010., V. 110., № 4., P. 1809–1827.

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., № 11., С. 2075–2083.

3. 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.

4. 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., № 7., С. 1080–1085.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ МЕТАЛЛОХЕЛАТОВ НА ОСНОВЕ N,N,S-ТРИДЕНТАТНЫХ ПИРАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ОСНОВАНИЙ ШИФФА И 1, 10-ФЕНАНТРОЛИНА

В.Г. Власенко[1], Д.А. Гарновский[2], А.С. Бурлов[3], С.И. Левченков[2], Н.И. Макарова[3], А.И. Ураев[3], Ю.В. Кощиенко[3], Г.Г. Александров[4], А.Л. Тригуб[5], Я.В. Зубавичус[5]

[1]НИИ физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

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

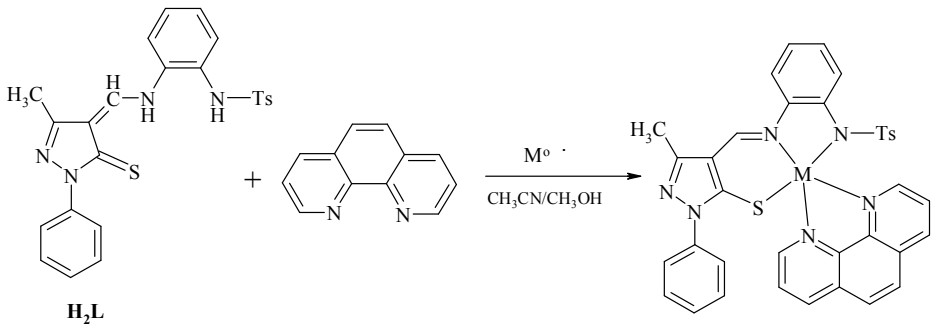
[3]НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

[4]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия

[5]Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», г. Москва, Россия

v_vlasenko@rambler.ru

Методом электрохимического синтеза с использованием потенциостата EG&G PAR/173 из метанол-ацетонитрильного раствора (1:1), содержащего азометин N-[2-[[3-метил-1-фенил-5-тиоксо-пиразол-4-илиденметил]амино] фенил]-4-метилбензенсульфонамид (H_2L) и 1,10-фенантролин (phen), с Et_4NClO_4 как электролитические добавки, получены комплексы металлов состава MLphen (M = Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II)). В качестве электродов использованы Pt (катод) и пластины соответствующих металлов (анод).



H_2L

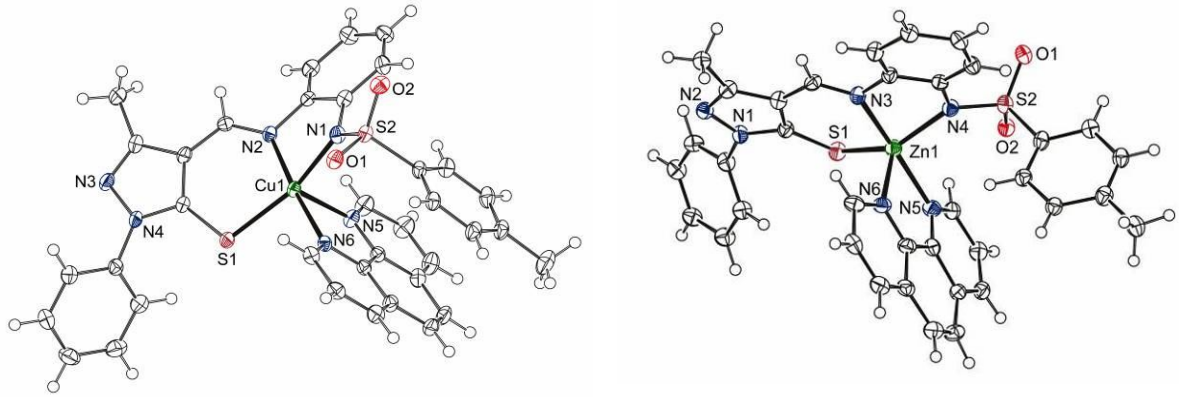
Ts = $-SO_2C_6H_4-CH_3-p$

1-5

M = Cu(II) (**1**), Co(II) (**2**), Ni (II) (**3**), Zn(II) (**4**), Cd(II) (**5**)

Все комплексы охарактеризованы методами элементного анализа, ИК-, ЯМР ^{1}H спектроскопии, рентгеновской спектроскопии поглощения и магнетохимии. Кристаллическая и молекулярная структура комплексов [Cu(L)phen] и [Zn(L)phen] определена методом РСА (см. рисунок). Локальное атомное строение всех комплексов установлено по данным анализа EXAFS и XANES рентгеновских *K*-краев поглощения.

а **б**



Молекулярная структура комплексов [Cu(L)phen] (а) и [Zn(L)phen] (б)

По данным EXAFS ближайшая координационная сфера во всех комплексах состоит из четырех атомов азота и атома серы тиольного фрагмента H_2L. РСА подтверждает эти данные для [Cu(L)phen] и [Zn(L)phen]. Установлено, что дианионный остаток лиганда L^{2-} тридентатно координирован к ионам меди(II) или цинка(II) аминным и азометиновым атомами N и атомом S меркаптопиразольного фрагмента. Кроме того ионы металлов связаны с двумя атомами азота молекулы 1,10-фенантролин (см. рисунок).

Электронные спектры поглощения всех комплексов интерпретированы на основе квантово-химических расчетов в приближении нестационарной теории функционала плотности TD-DFT (B3LYP/6-31(d)) (для атома кадмия выбран базис Lanl2DZ) с учетом растворителя ДМСО.

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

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И СТРУКТУРА АДДУКТОВ ХЕЛАТОВ МЕДИ(II) И ЦИНКА(II) НА ОСНОВЕ N,N,O-ТРИДЕНТАТНОГО ТОЗИЛАМИНОФУНКЦИОНАЛИЗОВАННОГО ПИРАЗОЛСОДЕРЖАЩЕГО ОСНОВАНИЯ ШИФФА С 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ

В.Г. Власенко[1], Д.А. Гарновский[2], А.С. Бурлов[3], С.И. Левченков[2], А.И. Ураев[3], Ю.В. Кощиенко[3], Г.Г. Александров[4]

[1]НИИ физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

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

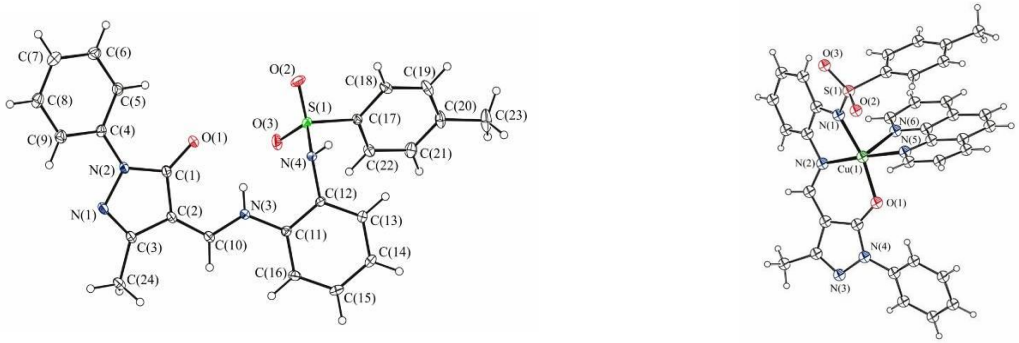
[3]НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

[4]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия

v_vlasenko@rambler.ru

Электрохимическим методом получены аддукты 1,10-фенантролина (phen) хелатов меди(II) и цинка (II) на основе N,N,O-тридентатного тозиламинофункционализованного пиразолсодержащего основания Шиффа (H_2L) – продукта конденсации 2-тозиламиноанилина с 1-фенил-3-метил-4-формилпиразол-5-оном, общей формулы [MLphen]. Строение и состав комплексов подтверждены данными C,H,N-элементного анализа, ИК-спектроскопии и магнетохимических измерений.

Кристаллическое строение H_2L и аддукта меди(II) [CuLphen] доказано результатами РСА (см. рисунок).



а **б**

Структура молекул H_2L (а) и комплекса [Cu(L)phen] (б)

Фенильный заместитель при атоме N(2) в H_2L несколько развернут относительно плоскости пиразольного цикла: торсионный угол C(9)C(4)N(2)N(1) равен 8,25º. Связь N(3)–C(10) находится практически в плоскости пиразольного цикла. Диэдральный угол между средними плоскостями пиразольного цикла и цикла C(11)C(12)C(13)C(14)C(15)C(16) составляет 15,9º.

В монокристалле соединения реализуется межмолекулярная водородная связь $N(4)–H(4N)\cdots O(1)^{i}$, в результате чего образуются центросимметричные водородно-связанные димеры.

Координационный полиэдр иона меди в [CuL(phen)] (см. рисунок) может быть описан как сильно искаженная квадратная пирамида. Экваториальные позиции занимают аминные атомы N(1) и N(2), атом O(1) оксопиразольного фрагмента и атом N(5) координированной молекулы фенантролина. При этом атом O(1) существенно (на 0,544 Å) отклоняется от плоскости, проходящей через остальные донорные атомы. Апикальную позицию занимает фенантролиновый атом N(6). Пятичленные металлхелатные циклы Cu(1)N(1)C(1)C(6)N(2) и Cu(1)N(5)C(36)C(35)N(6) имеют конформацию конверта, клапан которого образован атомом Cu(1), выходящим из средних плоскостей остальных атомов циклов на 0,674 Å и 0,199 Å соответственно. Шестичленный металлхелатный цикл находится в конформации полуванны; атом Cu(1) отклоняется от средней плоскости остальных атомов на 0,216 Å. Между бензольным циклом тозиламинного фрагмента и молекулой фенантролина реализуется π-стэкинг взаимодействие; диэдральный угол между средними плоскостями составляет 5,74º, наименьшее межцентроидное расстояние – 3,521 Å. π-стэкинг взаимодействие имеет место также и между фенантролиновыми лигандами соседних молекул комплекса в монокристалле; диэдральный угол между средними плоскостями взаимодействующих циклов составляет 3,54º наименьшее межцентроидное расстояние – 3,669 Å.

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

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ АДДУКТОВ 2-N-ТОЗИЛАМИНОБЕНЗАЛЬБЕНЗОИЛГИДРАЗОНАТОВ МЕДИ С 1-ПРОПИЛ-2-АМИНОБЕНЗИМИДАЗОЛОМ И 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ

В.Г. Власенко[1], А.С. Бурлов[2], Ю.В. Кощиенко[2], Я.В. Зубавичус[3], В.А. Лазаренко[3], П.В. Дороватовский[3], В.Н. Хрусталев[3,4]

[1]*НИИ физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия*

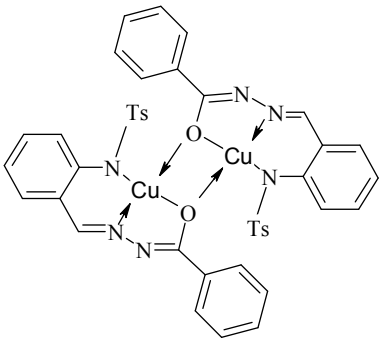
[2]*НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия*

[3]*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», г. Москва, Россия*

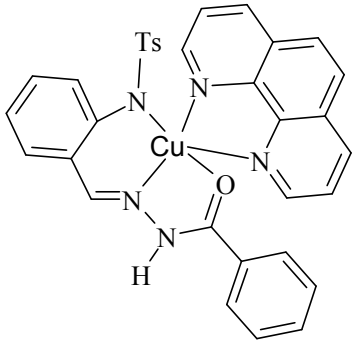
[4]*Российский университет дружбы народов, г. Москва, Россия*

v_vlasenko@rambler.ru

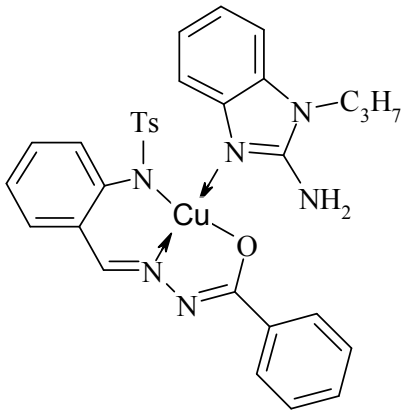
Бензоилгидразон-2-N-тозиламинобензальдегида (H_2L) – потенциальный тридентатный лиганд. На его основе, в зависимости от условий синтеза, могут быть получены как биядерные (**1**), так и моноядерные комплексы металлов (**2**).



1



2а



2б

Для биядерных комплексов меди типа **1** наблюдается сильное антиферромагнитное обменное взаимодействие, осуществляемое через атомы кислородов бензоилгидразонных фрагментов $\mu_{эф}$ = 1,13 М.Б. (88,2 К) – 1,70 М.Б. (295 К), 2J = -118 $см^{-1}$.

При взаимодействии метанольных растворов бензоилгидразон-2-N-тозиламинобензальдегида, моногидрата ацетата меди и, соответственно, 1-пропил-2-аминобензимидазола или 1,10-фенантролина получены моноядерные комплексы **2а,б**. Комплексы **2а,б** могут быть также получены при действии на растворы биядерного комплекса **1** растворов 1-пропил-2-аминобензимидазола или 1,10-фенантролина.

В ИК-спектрах комплексов **2**, по сравнению со спектром лиганда H_2L наблюдается понижение полос поглощения ν(CH=N), $\nu_s(SO_2)$, $\nu_{as}(SO_2)$, характерное при образовании хелатных структур. Для комплекса **2б** проявляются полосы поглощения ν(N–H) аминного фрагмента в области 3420 $см^{-1}$ и 3328 $см^{-1}$.

Кристаллические структуры комплексов меди **2а,б** установлены методом РСА (см. рисунок).

2а **2б**

Вид молекул комплексов **2а,б**

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

ИДЕНТИФИКАЦИЯ СПЕЦИФИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ B–H…H–X (X = N, O, C) СПЕКТРАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ АНАЛИЗА В СОЛЯХ, КОМПЛЕКСАХ МЕТАЛЛОВ С АНИОНАМИ $[B_nH_n]^{2-}$ (n = 10, 12) И МАТЕРИАЛАХ НА ИХ ОСНОВЕ

Л.В. Гоева, В.В. Авдеева, Е.А. Малинина, Н.Т. Кузнецов
Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия
lyudmila.goeva@mail.ru

На основании корреляции данных РСА и спектральных методов анализа (ИК- и УФ-спектроскопия) проведен анализ невалентных дальних контактов B–H…H–X (где X = N, C, O) в солях, комплексах металлов с кластерными анионами бора $[B_nH_n]^{2-}$ (n = 10, 12) и материалах на их основе.

Гидридная природа *экзо*-полиэдрических атомов водорода и наличие делокализованной σ-электронной плотности в борных кластерах обусловливает образование дальних контактов с находящимися в исследуемой системе электроположительными атомами молекул или ионов. Любые изменения в состоянии делокализованной электронной плотности кластерных анионов отчетливо проявляются как в ИК-спектрах в области валентных колебаний связей бор – водород в интервале 2500–2100 $см^{-1}$, так и в электронных спектрах поглощения в области переноса заряда L→L’ и L→M в интервале 200–600 нм.

Способность анионов $[B_nH_n]^{2-}$ к образованию невалентных контактов по типу B–H...H–N, изучена в ониевых солях $Cat_2[B_nH_n]$ и катионных комплексах $Cat[MB_nH_n]$ (M = Ag(I), Cu(I)) [1, 2]. Наличие контактов B–H…H–C с координированными молекулами DMF и DMSO обнаружено в соединениях $[M(L)_6]B_{10}H_{10}$, где L – DMF, DMSO, M – Co(II), Ni(II). Вид ИК-спектров соединений $[M(L)_6]B_{10}H_{10}$ нетривиален и характеризуется четким мультиплетным расщеплением полос валентных колебаний BH-связей, ν(BH), аниона $[B_{10}H_{10}]^2$ в интервале 2500–2350 $см^{-1}$. В ЭСП суспензий тех же комплексов в глицерине в УФ-области отмечено смещение полос внутрилигандных переносов заряда в сторону меньших энергий;

в видимой области спектра отмечено наличие дополнительной широкой полосы межлигандного переноса заряда. Эти результаты находятся в хорошем соответствии с данными РСА, поскольку в структурах указанных комплексов наблюдаются укороченные расстояния B–H…H–C.

Анионы $[B_nH_n]^{2-}$ могут участвовать в дальних контактах с координированными молекулами лигандов L и/или ассоциированными молекулами растворителей, что оказывает существенное влияние на формирование элементарной ячейки соединения и дальнего порядка упаковки. Такие взаимодействия изучены в ряду *трис*-хелатных комплексов никеля(II) $[Ni(L_3)]B_nH_n \cdot nSolv$ (L = phen, DAB, bpa).

Методом ИК-спектроскопии исследованы супрамолекулярные структуры на основе анионов $[B_nH_n]^{2-}$ и силикатов натриевого жидкого стекла (ЖС). Взаимодействие $(Et_3NH)_2[B_nH_n]$ с ЖС приводит к формированию пространственно-разветвленной супрамолекулярной структуры. Образование многоцентровых катион-анионных контактов по типу $B–H^{\delta-}….H^{\delta+}–O–Si$ и $B–H^{\delta-}….Na^{\delta+}–O–Si$ наблюдается при взаимодействии анионов $[B_nH_n]^{2-}$ с катионами силикатов, содержащих силанольные группы. Борсодержащие композиции ЖС/$[B_nH_n]^{2-}$ обладают высокой термоокислительной стабильностью и деформационной теплостойкостью ($\geq$600 °C), что делает их перспективными в качестве высокотеплостойких нейтронопоглощающих материалов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №14-13-01115).

1. Малинина Е.А., Гоева Л.В., Авдеева В.В., Кузнецов Н.Т. Специфические взаимодействия в солях и комплексах металлов с кластерными анионами бора $[B_nH_n]^{2-}$ (n = 6, 10, 12) // Журнал неорганической химии. 2011., Т. 56., № 5., С. 735–745.

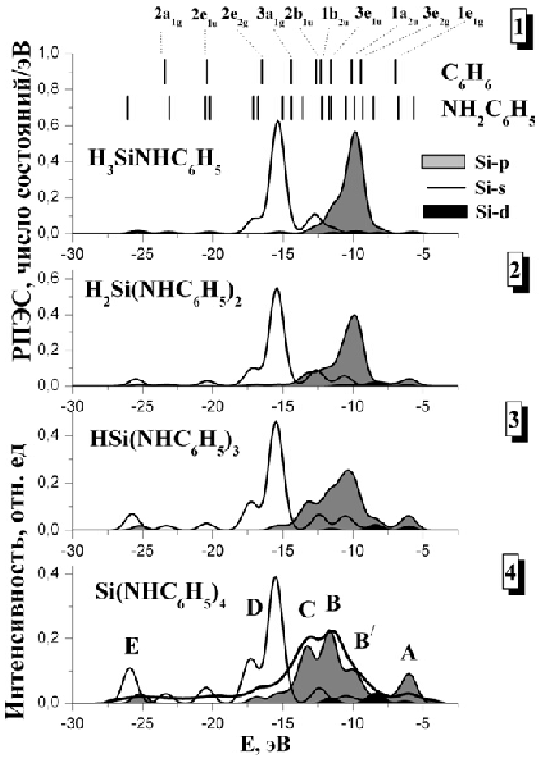
2. Fuller D.J., Kepert D.L., Skelton B.W., White A.H. Structure, stereochemistry and novel hydrogen bonding in two bipyridinium salts of the $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ anion // Australian J. Chem. 1987., V. 40., № 12., P. 2097–2105.

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ФЕНИЛАМИНОСИЛАНОВ

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

Проведено исследование электронного строения и особенностей межатомных взаимодействий в ряду фениламиносиланов $H_nSi(NHC_6H_5)_{4-n}$ (n = 3÷0) по результатам компьютерного моделирования методом теории функционала электронной плотности (ТФП) в сопоставлении с экспериментальными данными рентгеновской спектроскопии. Квантово-химические расчеты выполнены в приближении ТФП с использованием функционала B3LYP и базиса 6-311G** (Gaussian – 03). Построены распределения плотностей электронных состояний (РПЭС) валентной полосы. Для установления закономерностей формирования сложной электронной структуры фениламиносиланов с учетом деталей строения, входящих в их состав фрагментов, использованы результаты расчетных данных для функциональных групп C_6H_6 и $NH_2C_6H_5$. Результаты расчета и эксперимента приведены на рисунке. Сопоставление РПЭС *p*-орбиталей Si в $Si(NHC_6H_5)_4$ с тонкой структурой Si $K\beta_1$-спектра (см. рисунок, панель 4) демонстрирует хорошее согласие расчета с экспериментом. Протяженность и структура валентной полосы анилинсиланов (-6…-27 эВ) определяется энергетической структурой анилина $NH_2C_6H_5$. При этом s-, p-атомные орбитали (АО) Si участвуют в образовании преобладающего числа молекулярных орбиталей (МО) валентной полосы фениламиносиланов. Обособленные группы уровней и соответствующие им компоненты спектральных распределений, обозначены A, B$^{/}$, B, C, D и E.

С увеличением числа функциональных групп в окружении атома Si, в ряду от $H_3SiNHC_6H_5$ до $Si(NHC_6H_5)_4$, наблюдается смещение положения центра тяжести РПЭС *s*- и *p*-симметрии для атома Si в сторону больших абсолютных значений энергий МО.



Энергетические диаграммы МО бензола (C_6H_6) и аналина ($NH_2C_6H_5$), РПЭС s-, p-, d-симметрии атома Si для $H_3SiNHC_6H_5$ – (панель 1), для $H_2Si(NHC_6H_5)_2$ – (панель 2), для $HSi(NHC_6H_5)_3$ – (панель 3), рентгеновский эмиссионный Si $K\beta_1$-спектр и РПЭС s-, p-, d-Si для $Si(NHC_6H_5)_4$ – (панель 4).

Это может служить свидетельством стабилизации соответствующих групп связывающих уровней и, как следствие, упрочнения связи атома Si с группами NHC_6H_5. Аналогичные тенденции были отмечены ранее в ряду феноксисиланов [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, в рамках базовой части государственного задания проект № 3.6105.2017/8.9.

1. Даниленко Т.Н., Татевосян М.М., Власенко В.Г. Рентгеноспектральное и теоретическое исследование электронного строения и особенностей межатомных взаимодействий в феноксисиланах // Журнал общей химии. 2016., Т. 86., № 10., С. 1697–1703.

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ТРИМЕТИЛАЦЕТАТОВ И ДРУГИХ ДИМЕРНЫХ КАРБОКСИЛАТОВ ЕВРОПИЯ И ТЕРБИЯ С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ДИИМИНАМИ (К.Ч. = 9)

К.П. Журавлев[1], В.И. Царюк[1], А.В. Вологжанина[2]

[1]Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, г. Фрязино, Россия

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

kpz225@mail.ru

Исследованы процессы передачи энергии возбуждения в серии родственных димерных карбоксилатов лантанидов с 1,10-фенантролином $Ln(RCOO)_3 \cdot Phen$ (Ln = Eu, Gd, Tb): ацетатов, пропионатов, бензоатов, нитробензоатов, метоксибензоатов, фуранкарбоксилатов, нафтилкарбоксилатов с К.Ч. (Ln) = 9. Особое внимание уделено триметилацетатам лантанидов с производными Phen (Phn), $Ln(TMAc)_3 \cdot Phn$. Проведено сравнение спектроскопических и рентгеноструктурных характеристик. В димерах два Ln^{3+} иона связаны двумя бидентатно-мостиковыми и двумя тридентатными мостиково-циклическими карбоксильными группами. Каждый ион Ln^{3+} координирует также бидентатно-циклическую COO^- группу и молекулу Phen (см. рисунок 1). Изучено влияние искажений координационного полиэдра, описываемого трёхшапочной тригональной призмой, на спектры люминесценции (см. рисунок 2), времена жизни излучательных состояний $^5D_0$ (Eu^{3+}) и $^5D_4$ (Tb^{3+}) и эффективность люминесценции при 77 К и 295 К. Продемонстрирована корреляция между константами скорости излучательных процессов и искажениями ближайшего окружения иона Ln^{3+}, обусловленными изменяющейся прочностью связей мостиково-циклических карбоксильных групп с металлом. Исследовано влияние наиболее низкого триплетного состояния Phen на передачу энергии к $^5D_4$ (Tb^{3+}) и $^5D_0$ (Eu^{3+}) электронным состояниям. Проанализированы процессы обратной передачи энергии возбуждения в соединениях тербия при 295 К. Широкий

интервал энергий триплетного состояния Phen, 20850 – 22100 см$^{-1}$, в серии димеров свидетельствует о высокой чувствительности этого состояния к искажениям структуры соединений. С помощью объёмных лигандов RCOO$^-$ при участии мостиково-циклических COO$^-$ групп можно получить искажения координационного полиэдра, приводящие к увеличению вероятности электродипольных переходов в димерных карбоксилатах лантанидов (см. рисунок 3).

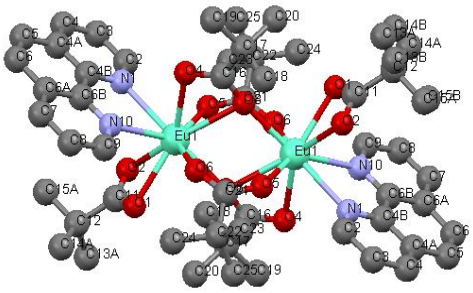


Рис. 1. Кристаллическая структура триметилацетата Eu(TMAc)$_3$·Phen

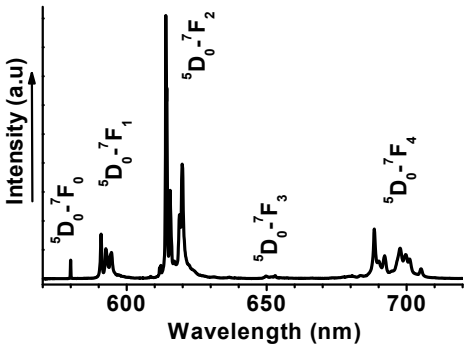


Рис. 2. Спектр люминесценции триметилацетата Eu(TMAc)$_3$·5-NH$_2$-Phen

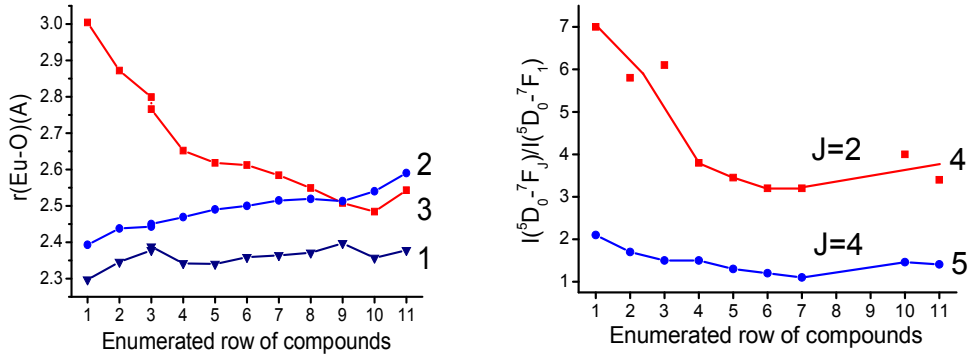
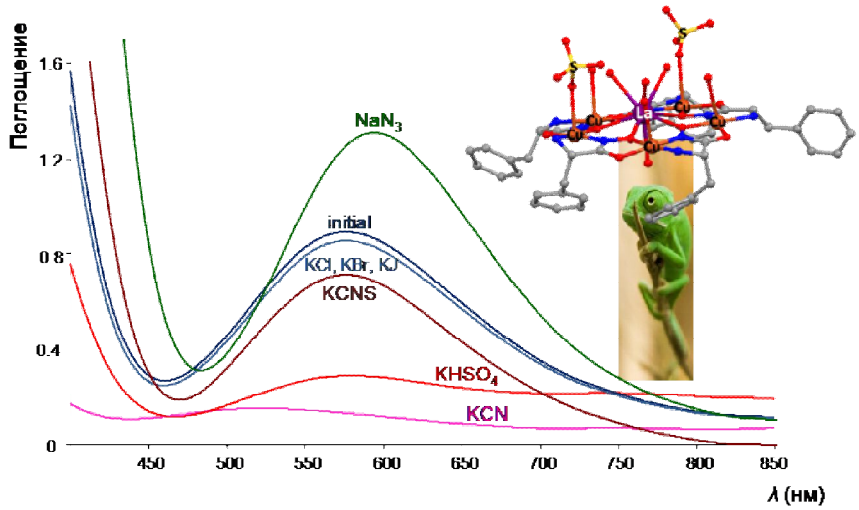


Рис. 3. Длины связей Eu-O, относящиеся к мостиково-циклической COO$^-$ группе (1, 2, 3), и относительные интегральные интенсивности переходов $^5D_0$-$^7F_2$ (4) и $^5D_0$-$^7F_4$ (5) иона Eu^{3+} в ряду димеров

ХРОМОФОРНЫЕ СВОЙСТВА ВОДОРАСТВОРИМОГО ПОЛИЯДЕРНОГО МЕТАЛЛАМАКРОЦИКЛИЧЕСКОГО La(III) – Cu(II) КОМПЛЕКСА НА ОСНОВЕ ФЕНИЛАЛАНИНГИДРОКСАМОВОЙ КИСЛОТЫ

Г.С. Забродина, М.А. Каткова, С.Ю. Кетков
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, г. Нижний Новгород, Россия
kudgs@mail.ru

Уникальная супрамолекулярная структура водорастворимых полиядерных лантаноид(III)–медь(II) металламакроциклических комплексов на основе α-аминогидроксамовых кислот обуславливает их исключительные структурные и спектральные свойства. Для данного типа комплексов характерен электронный спектр поглощения с полосой при 575 нм (ε = 400 $M^{-1}см^{-1}$), соответствующей *d-d* переходам Cu(II). Хромофорные свойства La(III) – Cu(II) 15-MC-5 комплекса на основе фенилаланингидроксамовой кислоты исследованы в разных средах и в присутствии солей KCl, KBr, KI, $KHSO_4$, KCN, KSCN и NaN_3. Обнаружены и интерпретированы специфические изменения спектра поглощения, связанные с координацией растворителя или неорганического аниона на ионы Cu(II).



Электронные спектры поглощения комплекса в присутствии различных солей

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-13-00356).

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСА ПЛАТИНЫ(II) С 2-МЕРКАПТО-5-БЕНЗИМИДАЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТОЙ

А.И. Зыкова, С.И. Метелица, В.Н. Лосев
Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл» Сибирского федерального университета, г. Красноярск, Россия
a-n-n07@mail.ru

Благодаря своим фотофизическим и фотохимическим свойствам люминесцирующие комплексы платины(II) применяют при создании люминесцентных сенсоров, органических светодиодов (OLED), электрохимических ячеек (LEC) и др. Особый интерес представляют люминесцирующие комплексы платины(II) с серосодержащими лигандами, в частности, с меркаптобензимидазолами.

В настоящей работе исследованы спектроскопические характеристики синтезированного комплекса платины(II) с 2-меркапто-5-бензимидазолсульфокислотой (МБИ) в твердом виде, а также комплекса, образующегося в водных растворах и иммобилизованного на поверхности кремнезема.

Комплексы платины(II) с МБИ, образующиеся в водных растворах в широком диапазоне кислотности (4 М HCl – pH 6) интенсивно люминесцируют при 77 К при их облучении ультрафиолетовым светом. Методом сдвига равновесия установлено, что в водных растворах образуются комплексы стехиометрии Pt(II):МБИ = 1:4.

Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции комплексов платины(II) с МБИ в замороженных водных растворах представляют собой широкие бесструктурные полосы с максимумами при 330 нм и 610 нм соответственно. Максимум спектра возбуждения люминесценции отличается от максимумов полос поглощения реагента (245 нм и 305 нм) и совпадает с максимумом малоинтенсивной полосы поглощения в области 320–370 нм с максимумом при 330 нм, которая для комплексов Pt(II) с рядом серосодержащих лигандов отнесена к переходам с переносом заряда с основного уровня иона металла-комплексообразователя на возбужденный уровень лиганда

(d → π^* переход, charge-transfer to ligand). В дальнейшем происходит переход с возбужденного уровня лиганда на возбужденный уровень металла-комплексообразователя (S_1→ d*), переход с которого в основное состояние (d*→d переход) сопровождается люминесценцией. Время жизни люминесценции комплекса платины(II) с МБИ составляет порядка 80 мкс и характерно для d-d*-фосфоресценции.

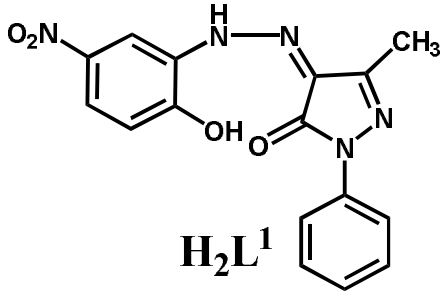
Выделенные в твердом виде комплексы платины(II) с МБИ интенсивно люминесцируют при комнатной температуре. Форма спектров возбуждения люминесценции и люминесценции и положение их максимумов для твердых комплексов и их растворов идентичны. Состав твердых комплексов платины(II) охарактеризован методами элементного анализа и ИК-спектроскопии. Данные элементного анализа соответствуют комплексу $[Pt(МБИ)_4]Cl_2$. В ИК-спектре комплекса платины(II) с МБИ в области 3500–2500 $см^{-1}$ наблюдаются полосы соответствующие колебаниям N-H и S-H групп. Уменьшение частот колебания связи C-S (729–893 $см^{-1}$) и появление полосы при 360 $см^{-1}$ свидетельствуют об образовании связи Pt-S.

Комплекс платины(II) с МБИ, образующийся в водных растворах, имеет отрицательный заряд, что позволяет осуществить его иммобилизацию на поверхности кремнезема, предварительно модифицированного полигексаметиленгуанидом (ПГМГ). В результате модифицирования кремнезема ПГМГ его поверхность приобретает положительный заряд и сорбция комплекса платины(II) происходит за счет электростатического взаимодействия с положительно заряженными аминогруппами ПГМГ. Второй подход получения комплекса платины(II) состоит в предварительной иммобилизации МБИ на поверхности кремнезема модифицированного ПГМГ и его последующей обработке растворами платины(II). В обоих случаях поверхностные комплексы платины(II) с МБИ обладают люминесценцией одинаковой интенсивности. Форма спектров возбуждения люминесценции и люминесценции и положение их максимумов идентичны спектрам препаративно синтезированного комплекса платины(II) с МБИ, и комплекса образующегося в водных растворах.

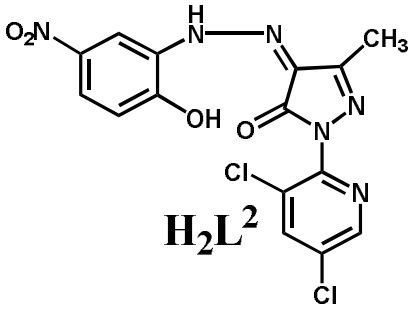
СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ПРОИЗВОДНЫМИ АЗОПИРАЗОЛОНА-5

В.А. Ивлев, В. Нгуен, Г.А. Калабин, О.В. Ковальчукова
Российский университет дружбы народов, г. Москва, Россия
chemistron@mail.ru

Синтезированы некоторые азопроизводные пиразолона-5 для их последующего использования в качестве лигандов при синтезе комплексных соединений.



H_2L^1



H_2L^2

Комплексные соединения переходных металлов с полученными азопиразолонами выделяли из этанольных растворов при смешивании насыщенных растворов хлоридов или нитратов соответствующих металлов и растворов соответствующего азокрасителя. Строение полученных комплексных соединений подтверждалось рядом физико-химических методов исследования: ИК-спектроскопия, РСА, РФА, ЯМР-спектроскопия, ЭПР-спектроскопия.

ИК-спектры H_2L^1 и H_2L^2 характеризуются интенсивными полосами поглощения в области 1644 $см^{-1}$ и 1682 $см^{-1}$, которые относятся к валентным колебаниям карбонильных групп, связанных прочной внутримолекулярной водородной связью. В ИК-спектрах комплексных соединений наблюдается смещение полос поглощения карбонильных групп лигандов в область до 1644,0 $см^{-1}$ для H_2L^1 и 1681,1 $см^{-1}$ для H_2L^2 ($\Delta\nu$ = 55–90 $см^{-1}$). Большая величина смещения указывает на то, что карбонильная группа пиразолонового цикла принимает участие в координации

металлом и связи M–O имеют значительную степень ковалентности.

Для изучения соединений методом ^{1}H ЯМР-спектроскопии мы синтезировали модельные комплексные соединения металлов с завершенной d-оболочкой: Sn, Zn, Cd. ^{1}H ЯМР-спектры некоординированных H_2L^1 и H_2L^2 содержат мультиплетные сигналы в областях 2–2,6 м.д. и 6,5–8,5 м.д., которые относятся к сигналам протонов метильных групп пиразолонового цикла и бензольных колец соответственно. В области слабого поля в спектрах находятся сигналы, которые относятся к протонам NH гидразонной формы молекул (δ = 13,41 м.д. и 13,23 м.д. для H_2L^1 и H_2L^2 соответственно) и OH групп в диазосоставляющего фрагмента (δ = 12,28 м.д.).

При сравнении спектров комплексных соединений со спектрами некоординированных лигандов можно отметить исчезновение сигналов протонов NH и OH групп, что не противоречит их ионизации при комплексообразовании (согласно полученным брутто-формулам, лиганды входят в состав комплексных соединений в дважды депротонированной форме).

Изменения положения и характера мультиплетности сигналов протонов метильных и арильных фрагментов органических молекул при координации металлами можно объяснить изменением геометрии органических лигандов в составе комплексов, связанной с уплощением молекул и изменением углов поворота бензольных и пиридиновых колец.

Для комплексного соединения $CuL^1 \cdot C_2H_5OH \cdot H_2O$ зарегистрирован спектр ЭПР. Для катиона меди в спектре ЭПР наблюдаются сигналы $g_{//}$ = 2,30 и $g_{\perp}$ = 2,049, положение которых соответствует многочисленным данным для слегка вытянутой октаэдрической координации меди(II).

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ТОНКИЕ ПЛЁНКИ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЕРБИЯ(III) С НЕКОТОРЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ ДИОДОВ

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

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 – сложная многослойная структура, состоящая из множества тонких слоёв. Важным элементом диода является тонкоплёночный люминесцентный слой, свойства которого нужно изучать перед непосредственным применением в устройстве.

Данная работа была посвящена изучению свойств тонкоплёночных материалов для органических светоизлучающих диодов.

Целью данной работы стало изучение фото- и электролюминесценции тонкоплёночных материалов на основе следующих комплексных соединений: 2-бензоилбензоат тербия(III), 2-(4-хлоро-бензоил)бензоат тербия(III) и 3,4-диэтоксибензоат тербия(III).

Тонкие пленки комплексов $Tb(BBz)_3$, $Tb(2(4Cl)BBz)_3$, $Tb(3,4DEBz)_3$ с приемлемым качеством поверхности получали при допировании этих соединений в полимерную матрицу PVK.

Были определены оптимальные соотношения допируемых комплексов и полимера, которые составили 2:1 для 2-бензоилбензоата тербия(III) и 3:1 для 2-(4-хлоро-бензоил)бензоата тербия(III) и 3,4-диэтоксибензоата тербия(III) 6:1.

Были получены OLED со структурой ITO/PEDOT:PSS/PVK:PBD:КС/PBD/LiF/Al, для которых были изучены их электролюминесценция и вольт-амперные характеристики.

ПЛАЗМОННОЕ УСИЛЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МЕЗОГЕННОГО КОМПЛЕКСА Sm(III)

М.Е. Карякин, А.А. Князев, Ю.Г. Галяметдинов
Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Россия
belgesto@list.ru

В настоящее время интенсивно ведутся теоретические и экспериментальные исследования в области усиления эффективности люминесценции соединений лантаноидов. Одним из наиболее перспективных методов является использование поверхностных плазмонных наноструктур благородных металлов. Плазмонные структуры могут существенно изменять фотофизические свойства любого люминофора вокруг себя. При наличии комплексов лантаноидов вблизи плазмонных структур локализованное электромагнитное поле поверхностного плазмона может взаимодействовать с соединением лантаноида, увеличивая эффективность люминесценции при неизменной интегральной интенсивности возбуждения. Однако, из-за специфического характера поверхностного плазмона, металлические наноструктуры, на расстояниях от 1 нм до 10 нм, могут уменьшать люминесценцию хромофора. Поэтому для уменьшения эффекта гашения и усиления эффективности люминесценции используют спейсеры для отделения хромофора от наноструктур. В качестве спейсера используются диэлектрики, полимеры, белки и т.д. Однако наличие диэлектрического слоя (спейсера) между люминесцентным материалом и металлическими наноструктурами значительно усложняет технологию создания электролюминесцентных устройств.

В настоящей работе проведено исследование возможности плазмонного усиления люминесценции мезогенного комплекса $Sm(CPDk_{5\text{-}5})_3BPhen$ с помощью серебряных наноостровковых пленок с различной оптической плотностью (см. рисунок 1). Особенности строения мезогенных соединений лантаноидов(III) позволяют получать тонкие малодефектные пленки, в которых достигается оптимальное расстояние между излучающим ионом и плазмонной структурой, обеспечивающее усиление

эффективности люминесценции без использования вспомогательных диэлектрических материалов и спейсеров.

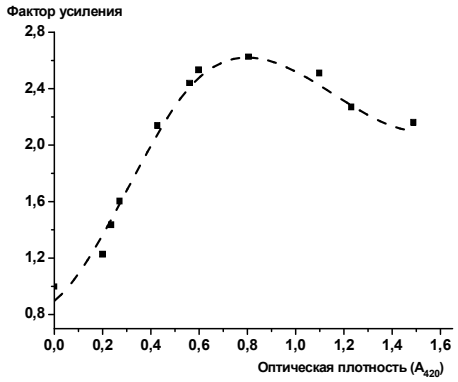


Рис. 1. Зависимость фактора усиления люминесценции комплекса Sm(III) от оптической плотности пленок серебра на 420 нм

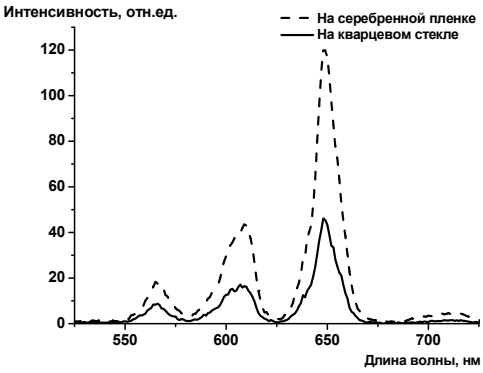


Рис. 2. Спектры люминесценции комплекса Sm(III) нанесенного на кварцевое стекло (---) и на серебро(- - -) с A_{420} = 0,8

Наноразмерные островковые пленки серебра были получены путем восстановления оксида серебра(I) D-глюкозой на поверхности кварцевого стекла и имели пик поверхностного плазмонного резонанса в области 420 нм. Различная оптическая плотность полученных пленок достигалась за счет изменения времени роста наноструктур серебра. Методом напыления при вращении на полученные наноструктуры были нанесена тонкая пленка комплекса $Sm(CPDk_{5\text{-}5})_3Phen$ без использования дополнительных диэлектрических слоев и спейсеров.

Было обнаружено трехкратное усиление люминесценции и четырехкратное изменение скорости излучательного перехода комплекса Sm(III) на серебряной наноостровковой пленке с A_{420} = 0,8 (см. рисунок 2).

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ грант №18-13-00112.

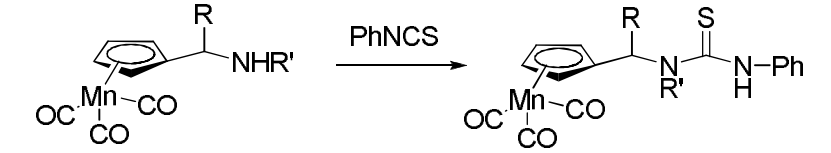
ИЗУЧЕНИЕ ФОТОХРОМНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРОИЗВОДНЫХ ТИОМОЧЕВИН, СОДЕРЖАЩИХ ЦИМАНТРЕНИЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ, МЕТОДАМИ ИК-, ЯМР- И УФ-СПЕКТРОСКОПИИ

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 настоящее время активно развивается область синтеза и исследования фотохромных систем, которые потенциально могут быть использованы в качестве молекулярных переключателей, элементов памяти и химических сенсоров. На сегодняшний день разработаны многочисленные фотохромные системы на основе как органических, так и металлокомплексных соединений или их гибриды. Существенно меньше примеров использования в фотохромных системах металлоорганических соединений со связью металл-углерод. С целью создания обратимых металлоорганических фотохромных систем нами были получены монозамещенные бифункциональные производные цимантрена **4–6** с тиоуреидными фрагментами в качестве n-донорных групп, способных к обратимой внутримолекулярной координации с атомом Mn (Схема 1). Исследование фотохимического поведения и доказательства строения этих соединений проводили с помощью ИК-, ^{1}H и ^{13}C ЯМР-, масс-, ЭПР- и UV-Vis-спектроскопии, данных элементного анализа для выделенных хелатов.



R = CH_3, R' = H **1**
R = H, R' = $CH_2CH{=}CH_2$ **2**
R = CH_3, R' = $CH_2CH{=}CH_2$ **3**

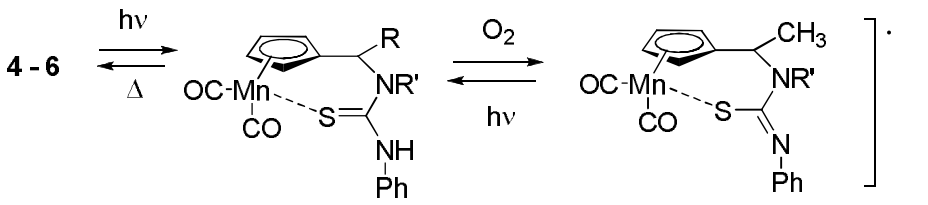
R = CH_3, R' = H **4**
R = H, R' = $CH_2CH{=}CH_2$ **5**
R = CH_3, R' = $CH_2CH{=}CH_2$ **6**

Схема 1

Так, в результате фотолиза ртутной лампой как полным светом, так и при 365 нм растворов **4–6** (λ_{max} = 330 нм) образуются стабильные дикарбонильные хелаты **7–9** оранжевого цвета

(λ_{max} = 400 нм). В закрытой системе в присутствии CO они обратимо термически изомеризуются в исходные трикарбонилы.

В ходе изучения фотохимических свойств **7–9** были впервые выделены стабильные парамагнитные хелатные комплексы **10–12** (λ_{max} = 510 нм) после окисления дикарбонильных комплексов кислородом воздуха, которые в ходе дальнейшего облучения переходят в соответствующие дикарбонильные хелаты (Схема 2). Таким образом образуются обратимые внутримолекулярные фотохромные системы между хелатами **7–9** и парамагнитными комплексами **10–12.**



R = CH_3, R' = H	**7**	R = CH_3, R' = H	**10**
R = H, R' = $CH_2CH{=}CH_2$	**8**	R = H, R' = $CH_2CH{=}CH_2$	**11**
R = CH_3, R' = $CH_2CH{=}CH_2$	**9**	R = CH_3, R' = $CH_2CH{=}CH_2$	**12**

Схема 2

С целью создания металлоорганических жидкокристаллических фотохромных систем впервые осуществлен синтез тиоуреидных производных цимантрена дендритного типа с гидрофобными концевыми группами. Впервые показано, что представленные соединения образуют фотохромные системы не только при облучении в растворе, но и в тонком слое в отсутствие растворителей, что открывает возможность их прикладного использования в дальнейшем.

Таким образом, нами были обнаружены новые металлоорганические обратимые фотохромные системы с широким диапазоном скорости ответа и обратной термической изомеризации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 17-73-30036.

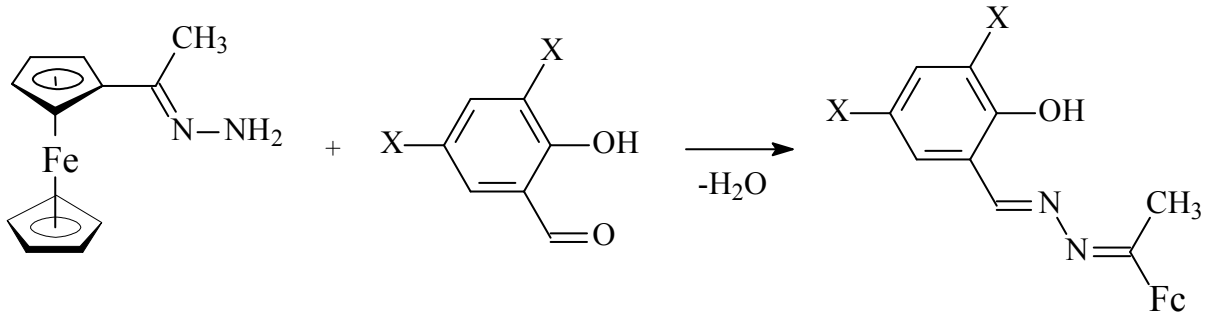
СИНТЕЗ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ФЕРРОЦЕНОИЛГИДРАЗОНОВ ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА

Е.Р. Коломенская, Е.А. Распопова, Ю.О. Ткачева, Я.С. Ширяева, А.Н. Морозов, С.И. Левченков

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

veselova_katena@bk.ru

Были синтезированы диазиновые лигандные системы – продукты конденсации ацетилферроцена с 3,5-дихлор-, 3,5-дибром- и 3,5-дииодсалициловыми альдегидами и их комплексы с переходными металлами. Схема синтеза представлена ниже.



X = Cl (**1a**), Br (**2b**), I (**3c**)

В ИК-спектрах соединений зарегистрированы полосы поглощения валентных колебаний OH-групп в области 3300 $см^{-1}$ и C=N-связей в области 1640 $см^{-1}$. ЯМР-спектры соединений очень схожи. Практически все сигналы для протонов одного типа в спектрах соединений **1a, 1b** и **1c** имеют примерно одинаковую интенсивность и близкие значения химических сдвигов. Единственным отличием является положение сигналов ароматических протонов. В спектре соединения **1c** два хорошо разрешенных синглета при 8,15 м.д. и 8,02 м.д., в спектре **1b** имеются два очень близких синглета при 7,75 м.д. и 7,70 м.д., а в спектре **1a** они сливаются в один двухпротонный синглет при 7,92 м.д.

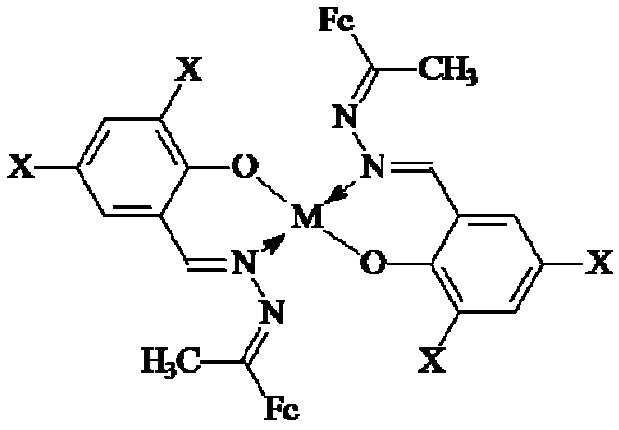
Соединения типа **1** были исследованы методом электронной спектроскопии поглощения. Была изучена зависимость формы спектров от pH раствора. В электронных спектрах поглощения соединений в водном метаноле зарегистрированы полосы

поглощения в области 285 нм и 445 нм. В кислой и щелочной среде наблюдается лишь небольшое уменьшение коэффициентов экстинкции для коротковолновой полосы поглощения. Для длинноволновой полосы поглощения, отнесенной к *d–d**-переходам атома железа в ферроцене, при понижении pH раствора наблюдается гипохромный эффект, что может указывать на протонирование ферроценового фрагмента. В целом спектры соединений **1a–c** весьма схожи со спектрами описанных ранее гидразонов замещённых салициловых альдегидов.

Соединения типа **1** были введены в реакцию комплексообразования с ацетатами меди(II), никеля(II) и цинка(II). Состав всех полученных комплексов отвечает общей формуле ML_2. В ИК-спектрах комплексов по сравнению со спектрами исходных соединений типа **1** отмечено исчезновение полосы поглощения валентных колебаний OH-группы и низкочастотное смещение на ~20 $см^{-1}$ полосы поглощения, отнесённой к колебаниям азометиновой C=N связи, что указывает на участие азометинового атома азота в координации к иону металла.

Эффективные магнитные моменты медных и никелевых комплексов при комнатной температуре находятся в интервале значений, характерных для тетраэдрических комплексов меди(II) и никеля(II). При понижении температуры до точки кипения жидкого азота (77,4 K) величины эффективных магнитных моментов практически не изменяются, что указывает на моноядерное строение комплексов.

На основании данных ИК-спектроскопии, магнетохимии и элементного анализа комплексам приписано тетраэдрическое строение.



M = Cu; X = Cl (2a), Br (2b), I (2c)
M = Ni; X = Cl (3a), Br (3b), I (3c)
M = Zn; X = Cl (4a), Br (4b), I (4c)

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ С ХИНОЛИН-4-КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

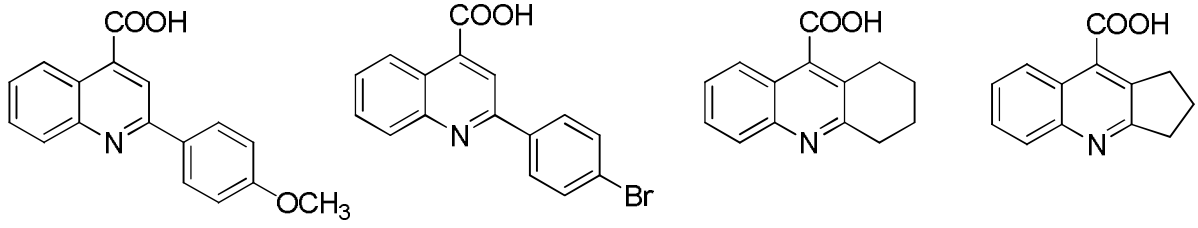
И.А. Котлова, Ф.А. Колоколов, В.В. Доценко
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
kot-tlova@mail.ru

В связи с активным развитием технологий возрастает потребность в создании новых полифункциональных комплексных соединений, обладающих эффективной люминесценцией и электронной проводимостью для использования в органических светоизлучающих диодах.

В литературе присутствуют данные о синтезе и фотолюминесцентных свойствах комплексных соединений лантанидов с рядом производных 8-оксихинолина, а также хинолин-3-карбоновой кислотой, но систематических исследований комплексов лантанидов с замещенными хинолин-4-карбоновыми кислотами до настоящего времени не проводилось.

Целью данной работы является синтез и изучение фотолюминесценции комплексных соединений лантанидов с замещенными хинолин-4-карбоновыми кислотами.

В ходе работы по реакции Пфитцингера были синтезированы 2-(4-метоксифенил)хинолин-4-карбоновая, 2-(4-бромфенил)-хинолин-4-карбоновая, 1,2,3,4-тетрагидроакридин-9-карбоновая, 2,3-дигидро-1*H*-циклопента[*b*]хинолин-9-карбоновая кислоты, структуры которых были подтверждены с помощью ИК-спектрофотометрии и ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{1}H, ^{13}C (DEPTQ), ^{15}N, а также двумерными ЯМР-экспериментами (HMBC, HSQC).



Также были синтезированы комплексные соединения Eu^{3+}, Gd^{3+} и Tb^{3+} с полученными кислотами состава $LnL_3 \cdot nH_2O$, где n = 5–10.

По данным ИК-спектров установлено, что лиганды присутствуют в комплексах в ионизированном виде и бидентантно координируются с ионами лантанидов(III) через два атома кислорода депротонированной карбоксильной группы.

По данным спектров люминесценции комплексов гадолиния(III) определены значения триплетных уровней лигандов: для 2-(4-метоксифенил)хинолин-4-карбоновой кислоты T_1 = 17241 $см^{-1}$, для 2-(4-бромфенил)хинолин-4-карбоновой T_1 = 17094 $см^{-1}$, для 1,2,3,4-тетрагидроакридин-9-карбоновой кислоты T_1 = 19920 $см^{-1}$, для 2,3-дигидро-1*H*-циклопента[*b*]хинолин-9-карбоновой кислоты T_1 = 19685 $см^{-1}$.

Энергия триплетных уровней всех полученных хинолин-4-карбоновых кислот меньше резонансного уровня иона Tb^{3+} ($^5D_4$ = 20500 $см^{-1}$), и эффективный внутримолекулярный перенос энергии с органического лиганда на ион Tb^{3+} невозможен, что подтверждается экспериментальными данными.

Также энергия триплетных уровней T_1 для 2-(4-метоксифенил)хинолин-4-карбоновой и 2-(4-бромфенил)-хинолин-4-карбоновой меньше резонансного уровня иона Eu^{3+} ($^5D_0$ = 17250 $см^{-1}$), и для комплексных соединений Eu^{3+} с этими лигандами люминесценцию зарегистрировать не удалось. Однако для 1,2,3,4-тетрагидроакридин-9-карбоновой и 2,3-дигидро-1*H*-циклопента[*b*]хинолин-9-карбоновой кислот энергия триплетных уровней T_1 оптимальны для иона Eu^{3+}, и для комплекса Eu^{3+} с 1,2,3,4-тетрагидроакридин-9-карбоновой кислотой наблюдается эффективная люминесценция. Вопреки ожиданиям, спектры люминесценции для координационных соединений Eu^{3+} с 2,3-дигидро-1*H*-циклопента[*b*]хинолин-9-карбоновой кислотой зарегистрировать не удалось, хотя значение энергии T_1 оптимально для иона Eu^{3+}.

Исходя из определенных значений T_1 можно также предположить эффективную люминесценцию комплексных соединений ионов, люминесцирующих в ближней ИК-области (Er^{3+}, Nd^{3+}, Yb^{3+}).

ОКСИД ГРАФЕНА МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ФТАЛОЦИАНИНОМ МАРГАНЦА, КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗАТОР

П.Д. Крутов, В.С. Осокин, Е.В. Кудрик
Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново, Россия
vovka.33rus@mail.ru

Осуществлен синтез оксида графена с использованием реакции окисления графита перманганатом калия в кислой среде по известному методу. Оксид графена содержит ряд функциональных групп, таких как карбоксильные и карбонильные. Данный факт делает его перспективным материалом для получения гетерогенных парфиринов и фталоцианид-содержащих катализаторов, так как в указанном случае металлсодержащие макроциклы можно фиксировать на носителях 2 способами – путем ковалентного связывания и за счет образования дополнительных координационных связей, в случае металлокомплекса имеющих координационное число больше 4. Нами впервые получен новый материал на основе оксида графена путем абсорбции фталомарганца на нем. Указанное соединение является стабильным и показывает высокую каталитическую активность в реакциях окисления, что было показано на примере окисления достаточно трудно окисляемого азокрасителя метилового оранжевого. Реакция окисления протекает с высокой скоростью даже при малых концентрациях окислителя, что делает перспективным исследование данных материалов в качестве катализаторов.

Работа выполнена при поддержке – Грант РФФИ 14-23-00204П.

РЕЦИКЛИНГ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА ХЕЛАТНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ МЕТАЛЛОВ

С.Н. Любченко[1], Г.А. Данюшина[2], П.Д. Дергулян[2], В.Г. Шишка[2], В.В. Стрельников[3], А.А. Кужаров[4], Н.В. Шишка[2]

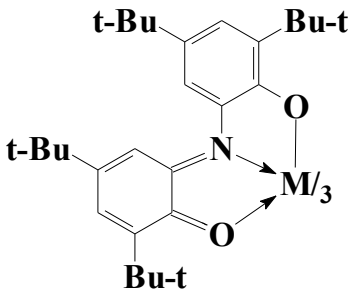
[1]Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

[2]Особое конструкторско-технологическое бюро «Орион», г. Новочеркасск, Россия

[3]Южно-Российский государственный политехнический университет, г. Новочеркасск, Россия

[4]Донской государственный технический университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

lyubchenko@sfede.ru



M = Nd, Er

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) является одним из самых массовых полимеров, используемых, как для бытовых, так и для технических целей. Широкое применение полимеров в качестве упаковки имеет негативные последствия – утилизация отходов. В общей массе полимерных отходов на ПЭТФ приходится основная часть – около 30% .

Успешное решение проблемы утилизации отходов ПЭТФ позволяет решить экологическую проблему загрязнения окружающей среды.

Для разработки технологии переработки отходов выбран химический метод, как наиболее перспективный в технологическом оформлении. Исследовано влияние дополнительной операции, а именно обработка уже очищенного, дробленного вторичного сырья раствором катализатора – хелатного комплекса Nd или Er, растворенного в толуоле.

На фоне малого изменения трения, линейного износа и твердости, в случае дополнительной обработки комплексами, отмечено значительное влияние такой обработки на химическое взаимодействие функциональных добавок с вторичным сырьем ПЭТФ. Масса композита становится более пластичной и легче перерабатывается в изделия, которые могут найти применение почти во всех сферах промышленности.

ОБРАЗОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ЯДРО–ОБОЛОЧКА ЖЕЛЕЗО–МАРГАНЕЦ В ПОЛИЭТИЛЕНОВОЙ МАТРИЦЕ

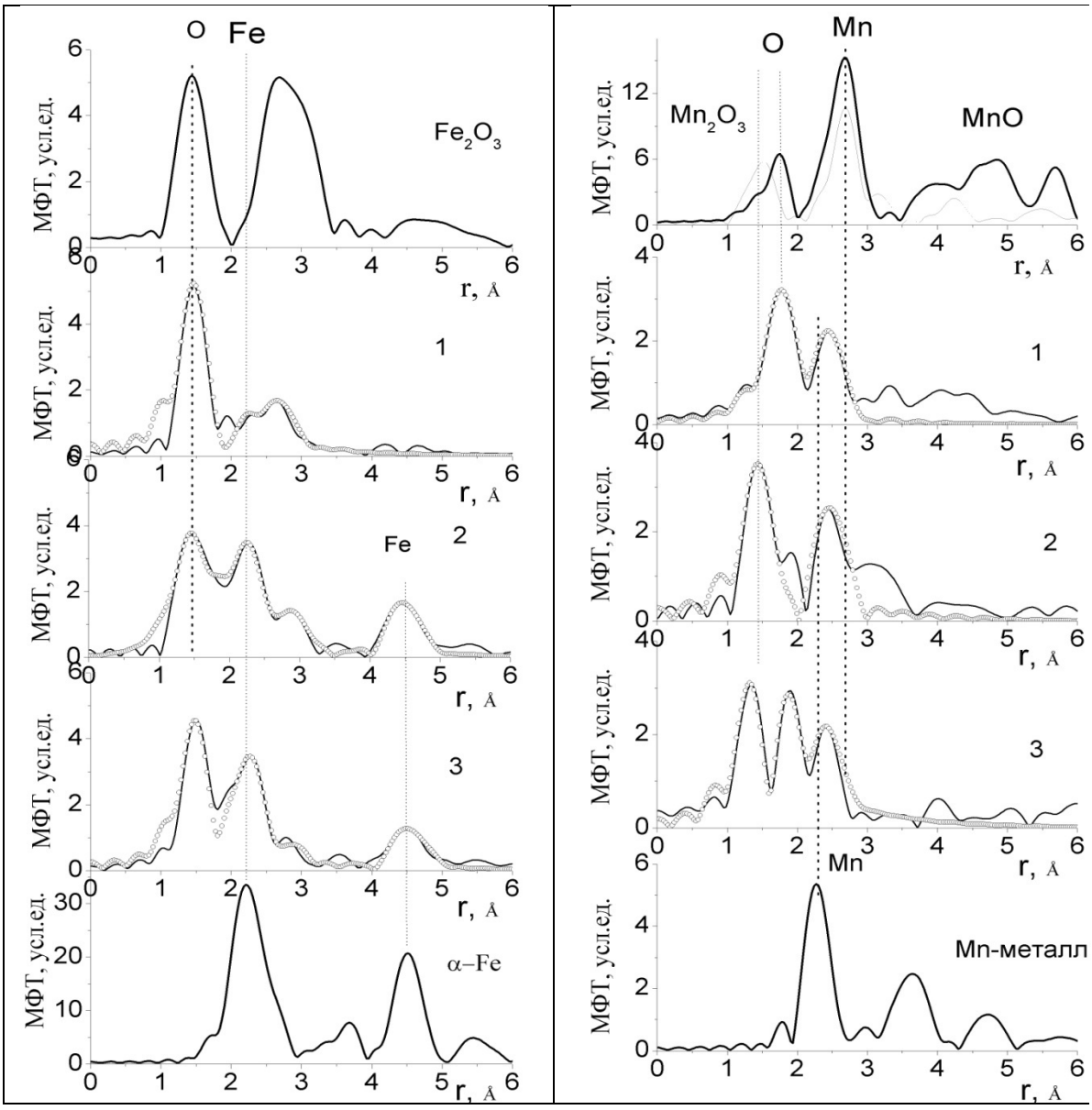
А.В. Максимова, А.В. Козинкин, В.Г. Власенко
НИИ физики Южного федерального университета,
г. Ростов-на-Дону, Россия
anyuto4ka2006@rambler.ru

Наночастицы составов $Fe_{0,9}Mn_{0,1}$ (1), $Fe_{0,88}Mn_{0,12}$ (2), $Fe_{0,8}Mn_{0,2}$ (3), стабилизированные в матрице полиэтилена высокого давления, получены методом термического разложения $Fe(CO)_5$ и $Mn_2(CO)_{10}$ по стандартной методике в раствор-расплаве полиэтилена и исследованы методами рентгеновской дифракции, рентгеновской эмиссионной и абсорбционной спектроскопии. Средний размер этих наночастиц по данным просвечивающей электронной микроскопии 2,5–3,0 нм.

Рентгеновские дифрактограммы всех образцов 1–3 с наночастицами железо–марганец в полиэтилене содержат только пики, характерные для дифракции рентгеновского излучения в полиэтилене. Отсутствие дифракционных пиков каких-либо фаз Fe или Mn указывает на то, что в наночастицах эти атомы образуют аморфные структуры.

Рентгеновские Fe и Mn *K*-края поглощения образцов 1–3 получены в режиме прохождения на EXAFS-спектрометре Сибирского синхротронного центра (г. Новосибирск) и представлены на рисунке.

Все МФТ EXAFS Fe *K*-краев поглощения Mn-Fe-ПЭ 1, 2, 3 имеют пик при r = 1,45–1,47 Å, совпадающий с положением пика в МФТ Fe_2O_3 и пик МФТ при r = 2,24 Å совпадающий с пиком в МФТ α-Fe. Кроме того, в МФТ образцов 2 и 3 присутствует пик при r = 4,5 Å, который также соответствует α-Fe. Кислородная фаза в ряду соединения 1, 2 и 3 убывает, а фаза металлического железа возрастает при переходе от 1 образца к 2 и 3 образцу. Т.е. в первом образце образуется в основном оксид железа, а во втором и третьем образцах существенный вклад принадлежит фазе металлического железа. Как видно из рисунка МФТ EXAFS Mn *K*-краев поглощения 1–3 имеют ряд пиков при малых r, отвечающих ближайшим КС содержащих атомы кислорода.



МФТ EXAFS Fe (слева) и Mn (справа) *K*-краев образцов 1–3 и соединений стандартов; эксперимент – сплошная линия, теория – пустые кружки

Наночастицы $Fe_{1-x}Mn_x$ образуют структуру «ядро-оболочка», в ядре которой присутствуют атомы железа. Поверхностный слой окисленных атомов марганца предохраняет ядро железа от полного окисления даже в течение длительного времени.

Работа выполнена в рамках реализации Базовой части госзадания в сфере научной деятельности (проект 3.6105.2017/БЧ).

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБМЕННЫХ ПРОЦЕСОВ И ЭПР-СПЕКТРОВ В МОНО- И ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ МЕДИ(II) С АЗАГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ L, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ АНИОНАМИ $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$

Е.А. Малинина, И.К. Кочнева, В.В. Авдеева, Н.Н. Ефимов, Е.А. Уголкова, В.В. Минин, Н.Т. Кузнецов

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

malinina@igic.ras.ru

Исследования реакций комплексообразования меди с кластерными анионами бора $[B_nH_n]^{2-}$, (n = 10, 12) в присутствии лигандов L показали, что природа L (2,2'-бипиридил (bipy), 1,10-фенантролин (phen)), растворителя и исходных реагентов оказывает существенное влияние на состав и строение комплексов меди(II). В ряду полученного семейства соединений изучены обменные процессы и ЭПР-спектры.

Необычный для меди(II) вид спектра, а именно появление СТС в высокополевой части спектра, обнаружен для $[Cu_2(phen)_2Cl_2]_2[B_{12}H_{12}]\cdot 2CH_2I_2$. В димере $[Cu_2(phen)_4(\mu\text{-}CO_3)]B_{10}H_{10}\cdot 2{,}5DMSO\cdot 2H_2O$ обнаружены слабые магнитные взаимодействия, эти взаимодействия в $[Cu_2(o\text{-}phen)_4(\mu\text{-}CO_3)]B_{10}H_{10}\cdot 4DMF$ отсутствуют. В димерах в катионной части комплексов обнаружено различие в пространственной ориентации связей Cu–O: *анти-син* и *анти-анти* соответственно, которое привело к изменению в значениях расстояний Cu…Cu. В близком по строению димере $[Cu_2(phen)_4(\mu\text{-}CO_3)]B_{12}H_{12}\cdot DMF$ с *анти-анти* координацией $\mu\text{-}CO_3$ группы, между атомами Cu(II) наблюдаются сильные антиферромагнитные взаимодействия (расстояние Cu…Cu = 5,107 Å). ЭПР-спектры димера с тремя мостиковыми группами $[Cu_2(phen)_2(\mu\text{-}OH)(\mu\text{-}CH_3COO)_2][B_{10}Cl_{10}]$ представляют собой спектры, характерные для «мономерных» комплексов меди(II) со спином S = ½. Несмотря на содержание в комплексе атомов меди(II), связанных тремя цепочками (Cu…Cu = 3,307 Å), в спектрах отсутствуют признаки обменных

взаимодействий между атомами металла (отсутствие «запрещенного» перехода в половинном магнитном поле и уширения линий в центральной части спектра), при этом в растворе спектр сохраняет аксиально-симметричный вид, что свидетельствует о сохранении кристаллического строения. В тримере $\{[Cu(bipy)_2]_3(\mu\text{-}CO_3)\}(B_{12}H_{12})_2 \cdot 4DMF$ обменные взаимодействия выражены слабо. ЭПР-спектр тримера интересен наличием «дважды запрещенного перехода», что свидетельствует о присутствии в системе состояния с полным спином S = 3/2. Подобный переход возможен, когда тензор тонкого взаимодействия, при условии, что D, E << hν, примешивает к состоянию |3/2> состояние |-1/2>, а к состоянию |-3/2> состояние |1/2>. Для поликристаллического $[(Cu(bipy)(OH))_4(B_{10}H_{10})_2(DMSO)_2]$ при комнатной температуре ЭПР-спектр описывается СГ с $S = 1/2$ и $\mu_{эф}$ почти не изменяется в диапазоне температур от комнатной до температуры кипения жидкого азота (1,74 мВ и 1,75 мВ). В случае идеально плоской геометрии координационного узла для данного тетрамера можно было бы ожидать сильного ферромагнитного взаимодействия между атомами Cu(II) внутри димеров. Однако взаимодействие между атомами Cu(II) как внутри димерного фрагмента, так и между ними мало, что объясняется взаимодействием атомов Cu(II) димерного фрагмента с мостиковыми атомами кислорода OH-групп и молекулами DMSO, и образованием дальних контактов с анионами $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, приводящим к деформации плоскости Cu(1)O(1)O(2)Cu(2) и ее перегибу.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №14-13-01115).

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ТОНКИЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЕРБИЯ(III) С НЕКОТОРЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

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

Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
map_kompass@mail.ru

В последнее время возрос интерес к исследованиям и разработкам новых органических светодиодов (OLED), так как такие устройства могут служить не только эффективными источниками освещения, но и представляют интерес для применения их в средствах отображения информации.

Данная работа посвящена изучению фото- и электролюминесцентных свойств материалов на основе комплексных соединений тербия(III) с 2-бензоилбензойной, 2-(4-хлоро)-бензоилбензойной и 3,4-диэтоксибензойной кислотами.

Были получены тонкие пленки поли(N-винилкарбазола) (PVK) с допированным в них комплексом тербия. Оптимальное содержание комплекса определяли в серии экспериментов с варьированием массового соотношения PVK:КС от 1:1 до 10:1.

По характеру зависимостей интегральной интенсивности от соотношения PVK:КС установлено, что перенос энергии возбуждения при фотолюминесценции с полимерной матрицы на молекулы комплексного соединения эффективен только в случае 2-бензоилбензоата тербия(III). Выводы также подтверждены кинетическими исследованиями фотолюминесценции пленок чистого PVK и PVK с допированным комплексом.

Были получены OLED со структурой ITO/PEDOT:PSS/PVK:PBD:КС/PBD/LiF/Al, для которых были записаны спектры электролюминесценции. В спектре устройства на основе комплекса тербия с 2-бензоилбензойной кислотой наблюдаются характеристичные полосы люминесценции иона Tb^{3+}, которых нет в спектрах электролюминесценции двух других устройств. Данный факт так же подтверждает выводы об эффективности переноса энергии возбуждения в пленке PVK:КС.

МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АЛКИЛАМИНОВ И ФОСФИНОВ: СОРБЦИОННЫЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Т.В. Нохрина[1,2], С.А. Сапченко[1,2], Д.Г. Самсоненко[1,2], В.П. Федин[1,2]

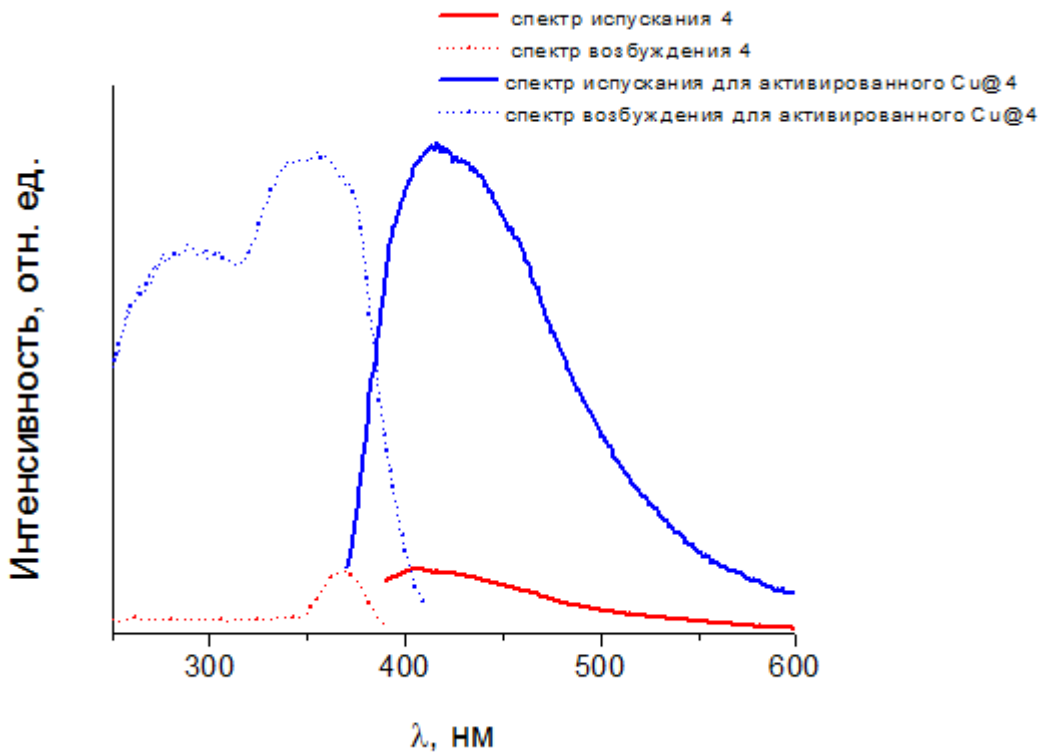
[1]Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия

[2]Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, г. Новосибирск, Россия

nohrina1996@icloud.com

Metal-Organic Frameworks, или металлоорганические координационные полимеры (МОКП) представляют собой соединения, состоящие из металлических центров, соединённых между собой органическими молекулами-линкерами. В данной работе исследуются МОКП на основе уротропина и циклических алкилфосфинов. Благодаря наличию координационно ненасыщенных гетероатомов азота или фосфора в структуре, данные соединения могут проявлять интересные каталитические, люминесцентные и сорбционные свойства.

В ходе исследования был получен и охарактеризован ряд координационных полимеров [Zn(ur)(abdc)]·G (**1**), (CH_3-ur)[NaCoL]·G (**2**), [Co_4(dmf)(ur)$_2$(ndc)$_4$]·G (**3**), ((CH_3)$_2$$NH_2$)$_2$[$Zn_8(pur)_4(ndc)_8$($OAc$)$_2$]·G (**4**) (ur = уротропин, $abdc^{2-}$ = 4,4’-диазобифенилдикарбоксилат, pur = 1,3,5-триаза-7-фосфаадамантан, L^{4-} = 2,2',4,4'-бифенилтетракарбоксилат, ndc^{2-} = 2,6-нафталиндикарбоксилат). Соединения **1**, **2**, **4** являются пористыми соединениями с размером пор 15 Å, 9 Å и 17 Å, соответственно. Соединение **3** также представляет собой пористый координационный полимер, в пустотах которого находится метилированный уротропин. Соединения **1**, **4** являются слоистыми супрамолекулярными веществами.



Спектры твердотельной люминесценции **4** и Cu(I)@**4**

Благодаря наличию некоординированных атомов фосфора в структуре, соединение **4** проявляет селективную сорбцию CO_2 по отношению к N_2, Ar и CH_4. Также соединение проявляет люминесцентные свойства (φ = 6,55%). Выдерживание соединения в ацетонитрильном растворе CuI приводит к резкому увеличению значения квантового выхода до φ = 53,29% (см. рисунок), что позволяет рассматривать полученное соединение как потенциальный люминесцентный детектор на ионы Cu(I).

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ 17-73-10254.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КАРБОКСИМЕТИЛ-β-ЦИКЛОДЕКСТРИНА С Cu^{2+} И Pr^{3+}

М.В. Папежук, В.А. Волынкин

Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

vva@chem.kubsu.ru

β-циклодекстрины (β-ЦД) способны образовывать комплексные соединения с органическими молекулами и ионами металлов. В своей нативной форме β-ЦД не являются идеальными носителями лекарственного средства, т.к. имеют относительно низкую растворимость в воде. Введение новых функциональных групп в β-ЦД может повысить его растворимость, а также способность образовывать комплексы [1]. Карбоксиметил-β-циклодекстрин (КМ-β-ЦД) проявляет высокую растворимость в нейтральных и щелочных условиях, но пониженную растворимость в кислотных условиях [2]. Это производное хорошо подходит для доставки лекарств в тонком кишечнике. В связи с этим, в качестве лиганда использовался КМ-β-ЦД, полученный по методике, описанной в следующей статье [3]. Идентификация вещества была проведена методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Комплексные соединения КМ-β-ЦД с Cu^{2+} и Pr^{3+} получали взаимодействием эквимолярных количеств водных растворов соответствующих солей металлов ($Pr_2(SO_4)_3$ и $CuCl_2$) и КМ-β-ЦД. После выпадения комплексных соединений они были перекристаллизованы из водного раствора. Комплекс с Cu^{2+} представляет собой кристаллы желто-зеленого цвета. Комплекс с Pr^{3+} аморфный, бледно-зеленого цвета. Получение комплексных соединений было подтверждено методом ИК-спектроскопии. В спектрах происходит смещение полосы поглощения $\nu_{as}(-COO^-)$ группы с 1598 $см^{-1}$ до 1629 $см^{-1}$ для Cu^{2+}. В случае комплексного соединения КМ-β-ЦД с Pr^{3+} наблюдается не только смещение полосы поглощения $\nu_{as}(-COO^-)$, смещение составило с 1598 $см^{-1}$до 1615 $см^{-1}$, но и смещение полос поглощения валентных колебаний С–О в гидроксиле ЦД в области 1200–1000 $см^{-1}$ и деформационных колебаний ОН в области 1250–1450 $см^{-1}$.

Можно предположить, что в результате комплексообразования происходит перестройка сети водородных связей.

Комплексообразование КМ-β-ЦД с Cu^{2+} было доказано методом ЭПР-спектроскопии. На спектре комплексного соединения наблюдается появление дополнительных сигналов, что свидетельствует о комплексообразовании.

Комплексное соединение КМ-β-ЦД с Pr^{3+} было изучено методом ЯМР-спектроскопии в растворе. Изменение величин химических сдвигов сигналов С7 ($\Delta\delta_C$ = 10,17 м.д.) и С8 ($\Delta\delta_C$ = 18,22 м.д.) функционализированного глюкопиранозного звена в комплексном соединении по сравнению с КМ-β-ЦД указывает на участие в комплексообразовании карбоксильной группы.

Комплексные соединения были изучены методом термического анализа. Образование комплексов с Pr^{3+} и Cu^{2+} способствует уменьшению связывания воды в КМ-β-ЦД и понижению его термической стабильности.

На основании данных элементного анализа было сделано предположение о составе комплексных соединений. Предположительный состав комплексных соединений: $Cu(C_{44}H_{71}O_{37}\cdot 9H_2O)_2\cdot 4H_2O$, $Pr(C_{44}H_{71}O_{37}\cdot 9H_2O)_3\cdot 3H_2O$.

В ходе работы получены комплексные соединения КМ-β-ЦД с Cu^{2+} и Pr^{3+}, образование комплексных соединений доказано методами ИК-, ЯМР- и ЭПР-спектроскопии. Состав комплексных соединений установлен методами элементного и термического анализов.

1. Раднаева Л.Д., Попов Д.В., Елохина В.Д. Амфифильные производные β-циклодекстрина как носители лекарственных препаратов // Acta biomedica scientifica. 2009., Т. 66., № 2., С. 288–292.

2. Croft A.P., Bartsch R.A. Synthesis of chemically modified cyclodextrins // Tetrahedron. 1983., V. 39., № 9, P. 1417–1474.

3. Matten R., Hoare T. Carboxymethyl and hydrazide functionalization β-cyclodedextrine derivatives: A systematic investigations of complexation behaviours with the model hydrophobic drug dexamethsone // International journal of pharmaceutics. 2014., V. 472., P. 315–326.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТЯХ ТРЕНИЯ ПОСЛЕ ИСПЫТАНИЙ В СРЕДЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

А.Г. Пономаренко[1], М.В. Бойко[2], М.В. Никогосов[3], А.А. Бичеров[1], Т.А. Ширяева[3], Н.В. Гурин[4], М.С. Бахилов[4]

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

[2]Ростовский государственный университет путей сообщения, г. Ростов-на-Дону, Россия

[3]Научно-производственный комплекс «Дон-Инвек», г. Ростов-на-Дону, Россия

[4]Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

invec@mail.ru

Использование сложных эфиров органических кислот в качестве присадок к смазочным маслам приводит к снижению коэффициента трения. Механизм этого явления связан с формированием на сопряженных поверхностях полимерных пленок в результате трибохимических реакций. Особенно эффективно подобные процессы наблюдаются в присутствии координационных соединений переходных металлов [1].

Особый класс сложных эфиров – это растительные масла, которые являются сложными эфирами глицерина и могут быть использованы в составе экологически чистых смазочных материалов. В настоящей работе исследованы процессы формирования смазочных слоев в присутствии композиций с подсолнечным маслом.

Испытания проводили на машине торцевого трения типа АЕ-5 при скорости скольжения 0,8 м/с. Пленки на поверхностях трения исследовали методами оптической и растровой микроскопии, ИКС НПВО и рентгенофлуоресцентного анализа.

Трибометрические испытания показали, что эфиры глицерина также как и эфиры моно- и дикарбоновых кислот участвуют в формировании трибополимерных пленок и способствуют уменьшению коэффициента трения. В присутствии координационного соединения меди эффект проявляется в большей степени, при этом адгезионные

характеристики пленок возрастают, так как нагрузочные характеристики пленки увеличиваются.

В присутствии комплекса меди на стальных поверхностях образуется тонкая пленка меди, как это наблюдалось для составов со сложными эфирами другого строения [2].

Существенным отличием химического строения эфиров в составе подсолнечного масла является наличие непредельных кислот – олеиновой и линолевой.

Известно, что непредельные соединения легко вступают в радикальные процессы, вероятность формирования трибополимерной пленки в данном случае отличается.

Для выяснения механизмов трибополимеризации эфиров, содержащих непредельные связи, требуется провести подобные исследования на более простых модельных соединениях.

1. Пономаренко А.Г., Чигаренко Г.Г., Бурлов А.С., Бичеров А.В., Ширяева Т.А., Коноплев Б.Г., Агеев О.А., Коломийцев А.С., Зайченко С.Б., Четверикова В.А., Гарновский А.Д., Минкин В.И. Исследование смазочных композиций на основе полиорганосилоксанов, содержащих азометиновые металлокомплексы // Трение и износ. 2010., Т. 31., № 5., С. 353–363.

2. Пономаренко А.Г., Бурлов А.С., Бойко М.В., Ширяева Т.А., Калмыкова А.Г., Зайченко С.Б., Милутка М.С. Исследование трибохимических процессов в смазочных композициях, содержащих координационные соединения переходных металлов // Трение и износ. 2015., Т. 36., № 1., С. 21–28.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В БИОМИМЕТИЧЕСКИХ ИНТЕРМЕДИАТАХ, СОДЕРЖАЩИХ N,O-КООРДИНИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ Cu(II), 3,5-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛКАТЕХОЛ И МОЛЕКУЛЯРНЫЙ КИСЛОРОД

Е.А. Рычагова, Г.Ю. Жигулин, С.Ю. Кетков
Институт металлоорганической химии РАН,
г. Нижний Новгород, Россия
gzhigulin@gmail.com

В последние годы возрастает интерес к использованию полиядерных комплексов переходных металлов с основаниями Манниха в качестве биологически активных соединений. Спектральными методами исследуются синтетические аналоги катехол оксидазы – комплексы Cu^{II} катализаторы аэробного окисления катехолов до *о*-хинонов. Для новых комплексов Cu^{II} с 2,6-бис[бис(2-метоксиэтил)аминометил]-4-метилфенолятом (L^1) и 2-[бис(2-метоксиэтил)аминометил]-4-метилфенолятом (L^2) состава $Cu_4(L^1)_2(\mu\text{-}O)(OAc)_4$, $Cu_2(L^2)_2(OAc)_2$ и $Cu_2(L^2)_2(Cl)_2$ нами на основании DFT-расчетов интерпретировано влияние лигандного окружения и сольватации на каталитическую активность [1]. При варьировании соотношения MeCN и H_2O более высокая активность тетрамера изменяется в противоположном направлении по сравнению с менее активными димерами. В случае тетрамера катализ предположительно осуществляется частицами $Cu_2(L^1)(OH)(OAc)_2$, которые образуются при диссоциации. В настоящей работе в рамках подходов QTAIM и NBO на уровне B3LYP/DGDZVP с учетом PCM исследованы донорно-акцепторные взаимодействия модельных субстратов 3,5-ди-*трет*-бутилкатехолата (Cat^{2-}) и 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-хинона (Q), а также O_2 с катионами Cu^{II} и Cu^{I} в интермедиатах каталитической реакции $2CatH_2+O_2 \rightarrow 2Q+2H_2O$. Окисление первой молекулы катехолата является эндотермическим процессом и реализуется за счет восстановления Cu^{II} до Cu^{I}. При этом происходит ослабление координационных связей Cu–O с субстратом, а именно

увеличение их длин от 2,000–2,018 Å до 2,040–2,177 Å для комплекса с L^1 и от 1,971–2,001 до 2,015–2,219 Å для комплекса с L^2, что согласуется с уменьшением электронной плотности и лапласиана в критических точках (см. таблицу 1). Согласно данным NBO анализа энергия донорно-акцепторных взаимодействий Cat^{2-} с катионами Cu^{II} в комплексе $Cu^{II}_2(L^1)(Cat)(OAc)$ уменьшается на 33,4 ккал/моль при окислении до *о*-хинона. С другой стороны, окисление Cat^{2-} в $Cu^{II}_2(L^2)_2(Cat)$ сопровождается понижением энергии взаимодействий на 56,7 ккал/моль. Иными словами, в случае $Cu^{II}_2(L^2)_2(Cat)$ потребуется больше энергии, чтобы ослабить донорно-акцепторные связи с субстратом.

Таблица 1

Энергии донорно-акцепторных взаимодействий катионов Cu^{II} с катехолатом и Cu^{I} с *о*-хиноном, электронная плотность и лапласиан в критических точках (3,-1) связей Cu–O с субстратом

Комплекс	*E*, ккал/моль	$\rho(\mathbf{r})$, а.е.	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, а.е.
$Cu^{II}_2(L^1)(Cat)(OAc)$	176,3	0,0795–0,0830	0,2937–0,3073
$Cu^{I}_2(L^1)(Q)(OAc)$	142,9	0,0548–0,0752	0,2272–0,2852
$Cu^{II}_2(L^2)_2(Cat)$	200,0	0,0817–0,0893	0,3149–0,3297
$Cu^{I}_2(L^2)_2(Q)$	143,3	0,0498–0,0791	0,2167–0,3099

Таким образом, анализ электронного строения в рамках концепций QTAIM и NBO показывает, что повышение прочности донорно-акцепторных взаимодействий с катехолатом является одним из факторов, влияющих на понижение каталитической активности комплексов $Cu_2(L^2)_2(OAc)_2$ и $Cu_2(L^2)_2(Cl)_2$ по сравнению с $Cu_4(L^1)_2(\mu\text{-}O)(OAc)_4$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-01252.

1. Sanyal R., Ketkov S.Yu., Purkait S., Mautner F.A., Zhigulin G.Yu., Das D. Nuclearity dependent solvent contribution to the catechol oxidase activity of novel copper(II) complexes derived from Mannich-base ligand platforms: synthesis, crystal structure and mechanism // New J. Chem. 2017., V. 41., №. 16., P. 8586–8597.

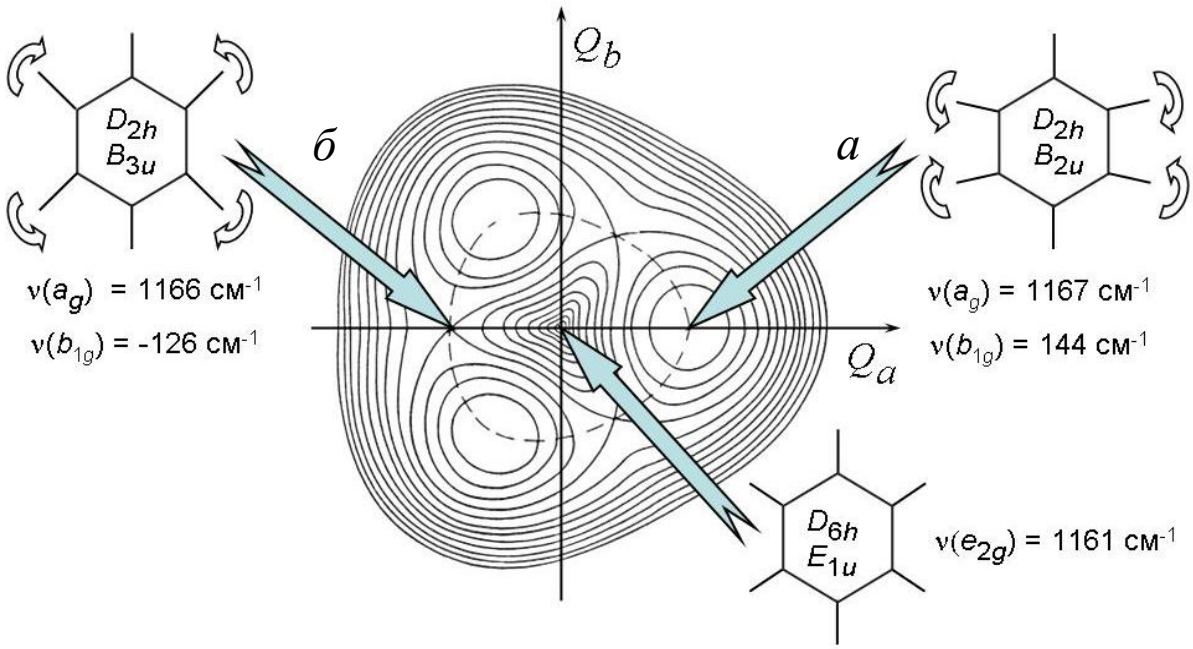
ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВИБРОННОЙ СТРУКТУРЫ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В МОЛЕКУЛАХ БИСБЕНЗОЛХРОМА И ЕГО ДЕЙТЕРИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

Е.А. Рычагова, С.Ю. Кетков
Институт металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева РАН, г. Нижний Новгород, Россия
alesch2003@mail.ru

В настоящей работе представлено TD DFT исследование вибронных структур спектров поглощения и резонансной многофотонной ионизации (REMPI) в области низшего ридберговского p-перехода для бисбензолхрома и его дейтерированных производных. Эффект Яна-Теллера приводит к искажению D_{6h}-геометрии сэндвичевой молекулы и появлению колебательных e_{2g} компонент в структуре электронного перехода $3d_z^2 \rightarrow R4p_{x,y}$ в спектрах Bz_2Cr и Bz_2Cr-d^6 [1]. Для моделирования распределения интенсивностей проведена оптимизация и вычислены частоты колебаний молекул в возбужденном состоянии. Расчет проводился с использованием TD DFT приближения на уровнях B3LYP/6-311++G(d,p) и BPW91/6-311++G(d,p). Благодаря эффекту Яна-Теллера поверхность потенциальной энергии (ППЭ) вырожденного ридберговского состояния расщепляется на две составляющие с коническим пересечением. Нижний лист имеет три эквивалентных минимума и три седловые точки. Линия, соединяющая стационарные структуры, соответствует «псевдовращению». Сечение ППЭ показано на рисунке. Искажение вдоль активной координаты приводит к понижению симметрии молекулы до D_{2h}. Удалось оптимизировать две структуры возбужденного состояния, одна из которых отвечает минимуму энергии (а), а другая – переходному состоянию «псевдовращения» (б). Было показано, что приближение TD DFT позволяет корректно описать структуру REMPI спектров, однако расчеты колебаний в ридберговском состоянии требуют больших затрат компьютерных мощностей. Был разработан менее затратный способ моделирования, основанный на использовании

оптимизированной молекулярной структуры на ридберговском уровне и гессиана, полученного на основе волновой функции основного состояния нейтральной молекулы или катиона. Обоснованием такого приближения служит сходство колебательных частот бисбензолхрома в ридберговском, основном нейтральном и катионном состояниях (в ридберговском переходе и ионизации участвует электрон с $3d_z^2$-несвязывающей орбитали хрома).

Подходы, разработанные в настоящей работе, будут использоваться для дальнейшего прогнозирования вибронных структур электронных спектров других сэндвичевых соединений.



Качественная модель поверхности потенциальной энергии, искажение геометрии и частота (B3LYP) e_{2g}-колебаний CH в ридберговских $R4p_{x,y}$ состояниях $(C_6H_6)_2Cr$

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 18-13-00356).

1. Ketkov S.Yu., Selzle H.L., Schlag E.W. Two-color resonance-enhanced multiphoton ionization study of the lowest Rydberg p state of bis(η^6-benzene)chromium and its deuterated derivatives // J. Chem. Phys. 2004., V. 121., № 1., P. 149–156.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ БРОМИДА КАДМИЯ И ТИОМОЧЕВИНЫ

Т.В. Самофалова, В.Н. Семенов, А.Н. Нитута, О.В. Звягина, Е.Ю. Проскурина

Воронежский государственный университет,
г. Воронеж, Россия
TSamofalova@bk.ru

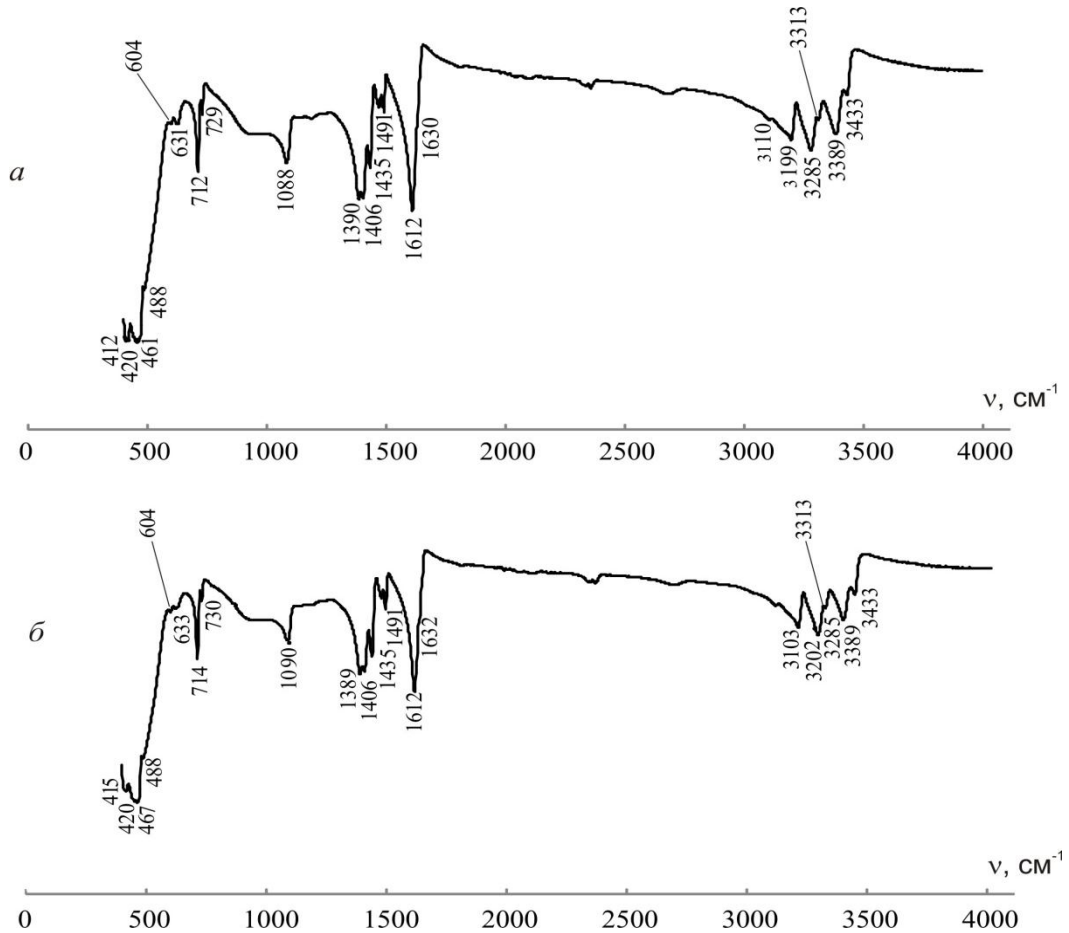
Тиомочевинные координационные соединения (ТКС) с катионами металлов, в частности цинка и кадмия, широко используются в качестве прекурсоров сульфидов этих металлов. Одним из способов формирования твердой фазы сульфида является термическая деструкция ТКС, которая при использовании метода пиролиза происходит на нагретой подложке при распылении на нее аэрозоля водного раствора тиомочевинных комплексов. При этом состав и структура формирующихся сульфидов определяется химической природой координационных прекурсоров [1].

В данной работе проведено изучение состава и строения координационных соединений, образующихся в водном растворе при взаимодействии бромида кадмия (0,05 моль/л) и тиомочевины (0,2 моль/л) в присутствии легирующей добавки $CuBr_2$. Исследование координационных соединений проводили с помощью ИК-спектроскопии методом нарушенного полного внутреннего отражения на ИК-спектрометре VERTEX-70 в диапазоне 400–4000 $см^{-1}$.

Анализ ИК-спектров исследуемых соединений показал, что тиомочевина координируется к катиону кадмия через атом серы $(NH_2)_2CS$. На это указывает смещение полос валентных колебаний связей N–H и C–N образующихся соединений в высокочастотную, а связи C–S – в низкочастотную области относительно валентных колебаний свободной тиомочевины [2].

ИК-спектры образцов, полученных при различном содержании ионов меди (10^{-7}–10^{-3} ат. %), идентичны ИК-спектру образца, полученного при взаимодействии бромида кадмия и тиомочевины в отсутствие примеси (см. рисунок). При сравнении частот колебаний связей соединения $[Cd(N_2H_4CS)_2Br_2]$ [2]

с экспериментальными ИК-спектрами установлено, что при различном содержании ионов меди (0; 10^{-7}–10^{-3} ат. %) происходит образование указанного выше комплекса.



ИК-спектры пропускания образцов ТКС, полученных при различном содержании ионов меди: *а* – 0 ат. %; *б* – 10^{-4} ат. %

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-01215 мол_а.

1. Наумов А.В., Самофалова Т.В., Семенов В.Н., Нечаев И.В. Тиокарбамидные координационные соединения в процессах синтеза твердых растворов $Cd_xZn_{1-x}S$ // Журнал неорганической химии. 2011., Т. 46., № 4., С. 666–672.

2. Харитонов Ю.Я., Брега В.Д., Аблов А.В., Проскина Н.Н. ИК-спектры поглощения и нормальные колебания комплексов металлов с тиомочевиной // Журнал неорганической химии. 1974., Т. 19., № 8., С. 2166–2177.

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ДИОКСОМОЛИБДЕНА(VI) С САЛИЦИЛИДЕНМОНОЭТАНОЛИМИНАМИ

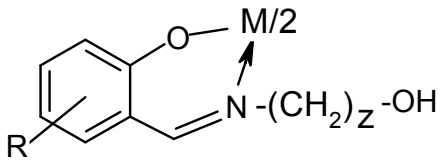
В.С. Сергиенко[1], В.Л. Абраменко[2]

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

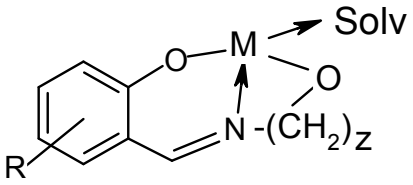
[2]Луганский национальный университет им. Владимира Даля, г. Луганск

abramenko@lds.net.ua

Салицилиденалкогольимины (H_2L) в реакциях с солями двухвалентных металлов образуют несколько типов металл-хелатов разного строения (*а, б*):



а



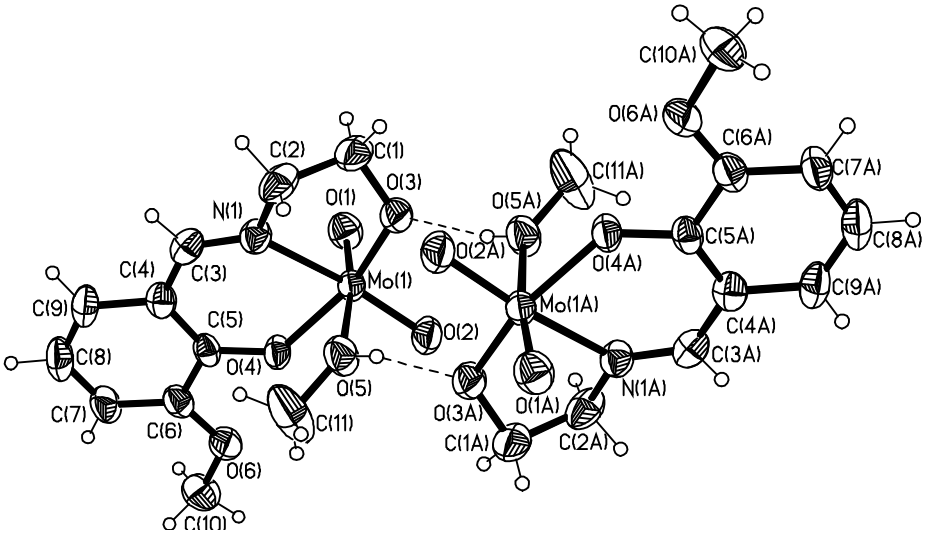
б

Менее известны комплексы молекулярного типа (аддукты) $MX_n \cdot mH_2L$. В развитие представлений о строении и свойствах комплексов диоксомолибдена(VI) с салицилидениминами нами осуществлен синтез молекулярных (МК) и внутрикомплексных соединений (ВКС) молибдена(VI) с моно- (R = H, 3-MeO-, 5-Cl, 5-Br) и двухзамещенными (R = 3,5-Cl_2; 3,5-Br_2 и 3-MeO-5-Br) салицилиденмоноэтанолиминами (z = 2), имеющих по данным элементного анализа состав $MoO_2Cl_2 \cdot 2H_2L$ и $[MoO_2L \cdot Solv]$ соответственно.

Взаимодействием диоксодихлорида молибдена с H_2L в среде бензол-эфир (1:1) при комнатной температуре получены МК $MoO_2Cl_2 \cdot 2H_2L$ – аморфные гигроскопичные порошки, электролиты в растворах полярных растворителей. ВКС $[MoO_2L \cdot MeOH]$ получали кипячением метанольных растворов эквимолярных количеств ацетилацетоната молибденила и соответствующего лиганда в течение 15–20 мин. ВКС $[MoO_2L \cdot Solv]$ (Solv = ДМФА, ДМСО, пиридин, 2-(3-)-пиколины) получены аналогично с добавлением в раствор

реагирующих компонентов 2–3 мл соответствующих донорных растворителей.

Строение полученных комплексов обсуждено на основании результатов элементного анализа и ИК-спектроскопии. Структуры ВКС [$MoO_2L \cdot MeOH$] (R = 3,5-Cl_2 , R = 3-OMe) определены, кроме того, методом РСА (см. рисунок). Комплексы обоих типов содержат *цис*-MoO_2-группу. В *транс*-позициях к оксо-атомам в структурах ВКС находятся N-атом лигандов L^{2-} и атомы O или N(Solv), в *цис*-позициях – O-атомы депротонированных OH-групп оксиазометинового и этаноламинного фрагментов. Короткие межмолекулярные водородные связи в структурах ВКС попарно объединяют комплексные молекулы в центросимметричные псевдо-димеры:



Строение сольвата (1:1) диоксо(3-OCH_3-салицилиденмоноэтанолиминато)молибдена(VI) с метанолом

Лиганды в МК, по данным ИК-спектров, координированы через карбонильный атом кислорода хиноидной таутомерной формы салицилидениминов.

Структуры 10 сольватированных ВКС [$MoO_2L \cdot Solv$] (Solv = MeOH, пиридин, 2-(3-)пиколины, хинолин) в настоящее время уточняются методом РСА.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ Mn(II), Cu(II) С ПРОДУКТОМ КОНДЕНСАЦИИ «ГИДАЗЕПАМА» И ИЗАТИНА

Л.С. Скороход[1], А.В. Пуля[1], И.И. Сейфуллина[1], Н.Н. Ефимов[2], Е.А. Уголкова[2], В.Г. Власенко[3], А.Л. Тригуб[4], С.И. Левченков[5], В.В. Минин[2]

[1]Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, г. Одесса, Украина

[2]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия

[3]НИИ физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

[4]Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», г. Москва, Россия

[5]Южный научный центр РАН, г. Ростов-на Дону, Россия

lborn@ukr.net

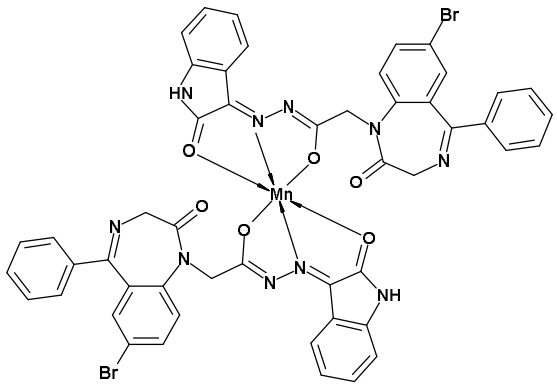
Разработка новых фармацевтических препаратов на первом этапе включает использование известного лекарственного препарата путем его модификации. Нами предложено использование транквилизатора дневного типа – «гидазепама» – 2-(7-бромо-2-оксо-5-фенил-3*H*-1,4-бенздиазепин-1-ил)ацетогидразида (Hydr) для создания сложной лигандной системы с биологически активным изатином (HIz), а в качестве ионов комплексообразователей – «металлы жизни» – Mn(II), Cu(II).

Методом самосборки из систем $M(CH_3COO)_2$ – Hydr – HIz – пропан-2-ол (M = Mn, Cu) выделены комплексы I, II. На основании совокупности данных элементного анализа, измерения электропроводности, термогравиметрии, масс-, ИК-спектроскопии установлены состав, способ координации лиганда и предложены схемы строения.

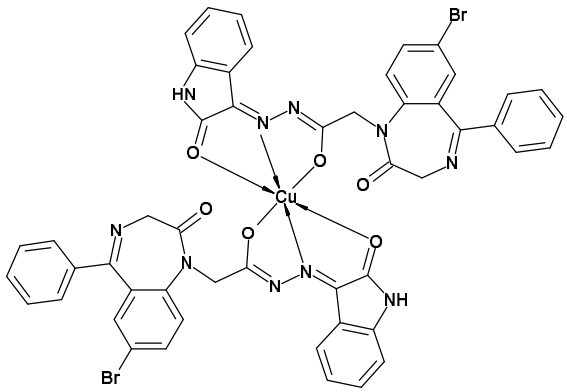
Достоверность их подтверждена методами ЭПР-спектроскопии (комплексы I, II), магнитной восприимчивости, рентгеновской спектроскопии поглощения (II). В поликристаллическом состоянии при T = 293 K спектр ЭПР образца I удовлетворительно моделируется спиновым гамильтонианом (СГ) с тонким взаимодействием ромбической

симметрии для спина иона S = 5/2, а спектр II описывается суммой димерного СГ с полным спином S = 1 и ромбически искаженным СГ, включающим в себя зеемановское взаимодействие (S = 1/2). Спектр I в этаноле (T = 293 K) описывается изотропным СГ (S = 1/2), который включает в себя также зеемановское и сверхтонкое взаимодействие. Параметры комплексов найдены методом оптимального приближения экспериментальных спектров к теоретическим путем минимизации функционала ошибки с варьированием g-фактора, константы СТС, ширины и формы линий, параметров начального расщепления D, ромбического искажения E и относительных концентраций. Для комплекса I параметры СГ составляют при g = 2,000; D = 0,0281 $см^{-1}$; E = 0,0047 $см^{-1}$ (поликристаллы, T = 293 K) и g = 1,990; a = $8{,}062 \cdot 10^{-3}$ $см^{-1}$ (этанол, T = 293 K). Для II смесь мономера (S = 1/2, $C_{½}$ = 87%) g_z = 2,24; g_x = 2,06; g_y = 2,07 и димера (S = 1, C = 13%) g_z = 2,24; g_x = 2,10; g_y = 2,10; D = 0,154 $см^{-1}$; E = 0,009 $см^{-1}$.

Модуль Фурье-трансформанты (МФТ), полученный из анализа EXAFS Mn*K*-края рентгеновского спектра поглощения для I состоит из основного пика при r = 1,65 Å. Лучшая аппроксимация к эксперименту получена для II с окружением, состоящим из шести связей Mn···O/N по две с расстояниями 2,10 Å, 2,20 Å и 2,27 Å, что также подтверждено измерением магнитной восприимчивости: $\mu_{эф.}$ = 5,94 М.Б.



I



II

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК A^2B^6 И ИХ КОМПЛЕКСОВ С ИОНАМИ ЛАНТАНОИДОВ В ПОЛИАКРИЛАТНОЙ МАТРИЦЕ

В.П. Смагин, А.А. Исаева

Алтайский государственный университет, г. Барнаул, Россия

smaginV@yandex.ru

Повышенный интерес к наночастицам полупроводников (КТ) связан с перспективами решения важных задач в приборостроении, биологии, экологии, медицине. Он обусловлен квантово-размерным эффектом, который проявляется зависимостью физических и химических свойств КТ от их размера. В связи с этим, значительные усилия исследователей направлены на развитие методов синтеза КТ, наноструктур и композиций с контролируемыми характеристиками частиц. В большей степени исследованы КТ халькогенидов кадмия и цинка. Они люминесцируют в видимой и ближней ИК-области спектра. Люминесценция обусловлена излучательной рекомбинацией зарядов на уровнях структурно-примесных дефектов в объеме и на поверхности кристаллов.

Сочетание уникальных свойств наночастиц неорганических полупроводников и технологичности оптических полимеров привлекает внимание к их композициям. Оптические свойства композиций зависят от их состава, структуры КТ, способа синтеза и других факторов. Значительное влияние на люминесценцию оказывает легирование полупроводниковых кристаллов ионами металлов, а также условия формирования поверхности частиц.

Сохранение оптической прозрачности гетерогенным композициям полимеров и неорганических полупроводников обеспечивает минимальный размер частиц и их равномерное распределение в полимерной матрице. Одним из привлекательных методов, позволяющих добиться высокой оптической прозрачности, является коллоидный синтез.

Не менее интересными являются оптические свойства лантаноидов и их соединений. При проведении коллоидного синтеза можно создать условия, при которых ионы Ln^{3+}

оказываются внедрены в кристаллическую решетку полупроводника или преимущественно создают дефекты на поверхности кристаллов, а также образуют комплексы, связанные и несвязанные с наночастицами полупроводника.

Цель проводимого нами исследования заключается в разработке синтеза оптических полимерных композиций, включающих КТ неорганических полупроводников, их легированные структуры и комплексы с соединениями лантаноидов. В основе *in situ* синтез сульфидов металлов, их структур и комплексов методом возникающих реагентов в среде акриловых мономеров с последующим отверждением композиций полимеризацией мономеров в блоке. Данный способ перевода композиций в стеклообразное состояние обеспечивает внутреннюю целостность, не разрушает структуру, сформировавшуюся в мономере в процессе «сборки» композиций.

В работе представлены результаты исследования влияния условий синтеза КТ и композиций, взаимного влияния веществ на спектрально-люминесцентные свойства, а также зависимости свойств от физико-химических факторов. Синтез осуществлен взаимодействием трифторацетатов металлов с тиоацетамидом в среде метилметакрилата. На различных стадиях синтеза в растворы введены соли европия и тербия. Блочной полимеризацией метилметакрилата синтезированы полимерные «стекла» состава ПММА/(Cd,Zn)S:Eu,Tb. Широкие полосы люминесценции КТ расположены в области 400–750 нм. Узкие полосы люминесценции обусловлены электронными переходами $^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ и $^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$ ионов Eu^{3+} и Tb^{3+}. Спектр люминесценции зависит от состава и структуры композиций, длины волны возбуждающего излучения и других факторов. Взаимное влияние люминесцирующих компонентов проявляется смещением полос в спектрах композиций и изменением их относительных интенсивностей. Влияние матрицы проявляется реабсорбцией излучения.

НЕВОДНЫЙ СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПОЗИЦИЙ ($YF_3 – Y_2O_3$):Ln^{3+}

В.П. Смагин, А.П. Худяков, Н.Е. Стручева
Алтайский государственный университет, г. Барнаул, Россия
smaginV@yandex.ru

В развитии современных технологий значительную роль играют работы, направленные на поиск путей синтеза материалов с улучшенными функциональными характеристиками. К таким материалам относятся оптические керамики. Они представляют интерес в качестве активных лазерных сред, визуализирующих покрытий, основы люминофоров и т.п. Среди керамик выделим композиции на основе оксида иттрия. После легирования ионами лантаноидов их свойства приближаются к свойствам монокристаллов и стекол. При введении в состав керамики атомов фтора увеличивается эффективность преобразования поглощенной энергии при уменьшении энергии фононов во фторидных и оксифторидных матрицах по сравнению с оксидами, возрастает эффективность обмена энергией между частицами активаторов при реализации каскадных и сенсибилизационных схем передачи энергии возбуждения, наблюдаются и другие положительные эффекты.

Актуальными остаются проблемы, связанные с синтезом предшественников керамики. Для их решения применяются высокотемпературные, лазерные, гидротермальные и другие технологии. Широкое применение на первой стадии синтеза предшественников керамики находят золь-гель технологии.

Целью нашей работы является разработка синтеза люминесцирующих композиций с применением малополярных органических сред и установление зависимостей спектрально-люминесцентных свойств от состава исходных реагентов и образующихся фаз, условий синтеза и возбуждения люминесценции. В качестве объектов исследования выбраны композиции ряда ($YF_3 – Y_2O_3$):Ln^{3+}. Применение малополярных органических растворителей на первой стадии исключает воду из процесса синтеза. Это позволяет исключить O–H группы из состава предшественников и продуктов синтеза, минимизировав

этим тушение люминесценции. Также это способствует равномерному распределению активаторов в матрице и уменьшает температуру второй стадии – термолиза продуктов и гомогенизации композиций в процессе отжига.

В данной работе приводятся результаты исследования люминесценции композиций на основе оксида и оксифторидов иттрия, активированных ионами европия(III), тербия(III) и их смесью. Композиции синтезированы термическим разложением тиоацетамидных фторсодержащих комплексов иттрия, европия(III) и тербия(III) при температурах до 800 ^{o}C в течение времени до 10 часов. В составе композиций методом РФА зарегистрированы фазы $(Eu_xY_{1-x})F_3$, $(Eu_xY_{1-x})_5O_4F_7$, $(Eu_xY_{1-x})OF$ и $(Eu_xY_{1-x})_2O_3$. Средний размер образующихся кристаллитов, оцененный из уширения дифракционных линий на рентгенограммах по формуле Селякова–Шеррера, составляет ~70 нм. Их разброс находится в интервале 60–150 нм. Методом ИК-спектроскопии показано отсутствие у композиций поглощения в области валентных колебаний O–H-связей. Узкополосная люминесценция композиций возникает вследствие $^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ и $^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$ электронных переходов ионов Eu^{3+} и Tb^{3+}. Широкая полоса люминесценции с максимумом в области 480–500 нм связана с дефектностью структуры поверхности, размером и дисперсностью формирующихся частиц. Возбуждение люминесценции происходит при поглощении энергии источника ионами лантаноидов. Максимальная интенсивность люминесценции наблюдается при поглощении энергии в области длин волн <250 нм. Этот эффект связан с сенсибилизационным переносом заряда с иона кислорода (O^{2-}) матрицы через основное состояние иона Eu^{2+} посредством быстрого межсистемного перехода на возбужденные уровни иона Eu^{3+}. В работе показаны зависимости спектра люминесценции от состава реагентов, условий синтеза, фазового состава матрицы, длины волны возбуждающего излучения. Кроме того, выявлены особенности в спектрах люминесценции, которые вызваны влиянием ионов S^{2-} в составе европийсодержащих активаторных центров.

СИНТЕЗ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ N-ОКСИДОВ ПИРИДИНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

В.Д. Стрелков, С.Н. Погребных
Кубанский государственный университет, г.Краснодар, Россия
vladsrtelkov@yandex.ru

Легкие способы получения N-оксидов аминов и уникальное строение N-оксидной группы обуславливает повышенный интерес исследователей к этой группе веществ. N-оксидный фрагмент является уникальной функциональной группой, которая при определённых условиях может проявлять себя как донор и как акцептор электронов. Такие химические особенности N-оксидов объясняются особой координационно-ковалентной связью между атомами азота и кислорода, которая образуется путем перекрывания несвязывающей орбитали атома азота и вакантной орбитали атома кислорода. Следствием этого является повышенная способность гетероароматических аминов к комплексообразованию и их высокая химическая активность.

Известно, что комплексы некоторых пиридиновых N-оксидов с солями металлов являются мощными активаторами роста некоторых сельскохозяйственных культур. Также многие гетероароматические N-оксиды проявляют высокую канцерогенную, мутагенную, фунгицидную и бактерицидную активность. В ходе работы был проведён синтез N-окисидов пиколиновой, никотиновой и изоникотиновых кислот. Структура полученных соединений подтверждена с помощью ИК- и УФ-спектроскопии. Синтезированы комплексные соединения N-оксидов пиридинкарбоновых кислот с солями двухвалентных металлов в среде этилового спирта.

В ИК-спектрах наблюдается смещение основных характеристических полос на 20–50 $см^{-1}$ в коротковолновую область, что свидетельствует о комплексообразовании с двухвалентной медью с участием N-оксидной группы. Более точную информацию о строении полученных комплексов можно получить с помощью рентгеноструктурного анализа, что является предметом дальнейшего исследования.

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ТЕТРАЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА МЕДИ(II) ПО ДАННЫМ ЭПР И МАГНЕТОХИМИИ

Е.А. Уголкова[1], А.Н. Гусев[2], И.О. Рюш[2]

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

[2]*Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, г. Симферополь, Россия*

tipperiri@yandex.ru

В тетраядерном комплексе Cu(II) ионы меди образуют практически правильный тетраэдр (см. рисунок 1).

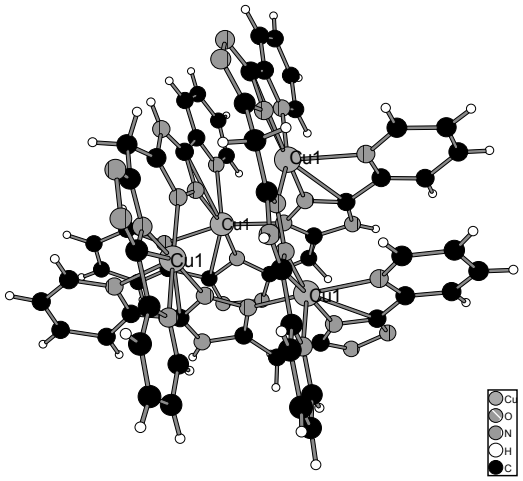


Рис. 1. Структура комплекса

При интерпретации магнитной восприимчивости тетрамера использовался спиновой гамильтониан (СГ)

$$\hat{H} = -2J(S_1 \cdot S_2 + S_2 \cdot S_3 + S_3 \cdot S_4 + S_4 \cdot S_1)$$

где J – параметр изотропного обмена между связанными ионами меди.

Четыре взаимодействующих спина ½ могут образовать одно состояние с полным спином $S = 2$, три состояния $S = 1$ и два состояния $S = 0$. Собственные энергии спиновых состояний: $E(2) = -2J$, $E_1(1) = 2J$, $E_2(1) = E_3(1) = 0$, $E_1(0) = 4J$, $E_2(0) = 0$.

Наилучшее согласие с экспериментом достигается, при $2J = -60 см^{-1}$ и $g = 2{,}10$ и наличия 0,33% мономерной примеси.

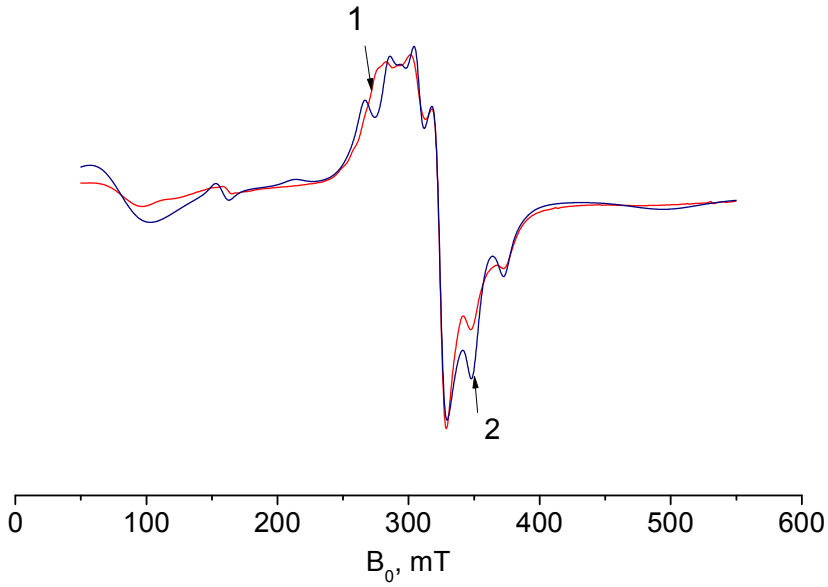


Рис. 2. Спектр тетрамера при 50 К, 1 – эксперимент, 2 – симуляция

Спектр ЭПР тетрамера моделировали как сумму спектров четырех комплексов, три из которых имеют $S = 1$ (но параметры комплексов с $E_2(1) = E_3(1) = 0$ считались одинаковыми) и один – $S = 2$. Концентрации комплекса в различных спиновых состояниях рассчитывались из больцмановских заселенностей соответствующих уровней при заданных температурах.

$$H = \beta(g_x S_x H_x + g_y S_y H_y + g_z H_z S_z) + D(S_z^2 - S(S+1)/3) + E(S_x^2 - S_y^2)$$

где $S = 1, 2$ – полный спин, S_x, S_y, S_z – проекции полного спина на оси x, y, z соответственно; D, E – компоненты тензора тонкого взаимодействия, g_x, g_y, g_z – компоненты g-тензора; H – приложенное магнитное поле. Список параметров СГ приводится в таблице.

Таблица 1

Значения параметров D, E и компонент g-тензора СГ для различных спиновых состояний в тетрамере

№	S	T	C %	g_x	g_y	g_z	D(см$^{-1}$)	E(см$^{-1}$)
1	1	50	71	2,01	2,17	2,25	0,2067	0,0645
2+3	1	50	25,3	2,06	2,04	2,18	0,0421	0,0140
4	2	50	3,7	2,10	2,10	2,28	0,0290	0,0043

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ 14-23-00176.

МАГНИТНЫЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МИКРОНИЗИРОВАННОГО БИЯДЕРНОГО ПИВАЛАТА ТЕРБИЯ(III) $(HPIV)_6Tb_2(PIV)_6$

И.Г. Фомина[1], Ю.С. Заворотный[2], Н.Н. Ефимов[1], Е.В. Редекоп[3], Л.И. Кротова[4], Г.В. Мишаков[4], В.К. Попов[4], В.Н. Баграташвили[4], И.Л. Еременко[1]

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

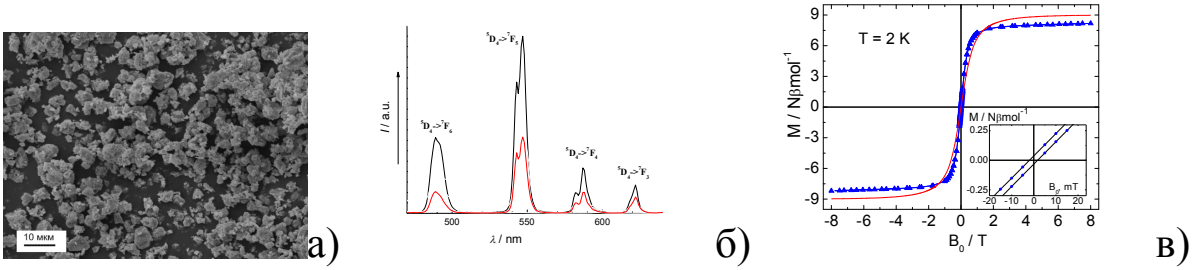
[2]НИИ ядерной физики Моковского государственного университета, г. Москва, Россия

[3]Физический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

[4]Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Москва, Россия

fomina@igic.ras.ru

Предложен метод и разработаны условия микронизации комплекса $(Hpiv)_6Tb_2(piv)_6$ в среде сверхкритического диоксида углерода. Для $(Hpiv)_6Tb_2(piv)_6$ показано влияние размера микрочастиц на фотолюминесцентные (ФЛ) свойства. При температуре 2 K для $(Hpiv)_6Tb_2(piv)_6$ наблюдается наличие магнитной анизотропии, величина коэрцитивной силы при 2 K не превышает 2 мТ (см. рисунок).



а) б) в)

СЭМ изображение поликристаллических частиц (а), спектры ФЛ: образец 125 мкм – верхний, образец 1 мкм – нижний (б) и полевая зависимость намагниченности при 2 K для образца 1 мкм: экспериментальная (►), функция Бриллюэна (____), вставка – область малых полей (в) для комплекса $(Hpiv)_6Tb_2(piv)_6$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-03-00924) и Российской Академии Наук (проект «Арктика»).

УЧАСТИЕ СОСТОЯНИЙ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА «ЛИГАНД-МЕТАЛЛ» В ПРОЦЕССАХ ВОЗБУЖДЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ТРИФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ ЕВРОПИЯ

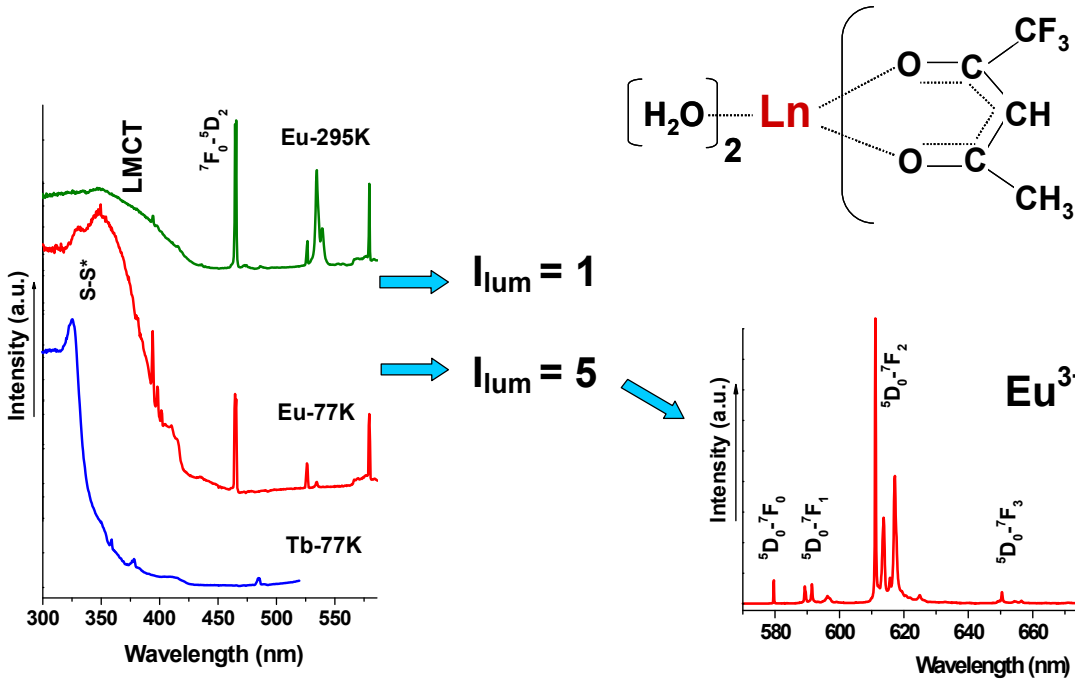
В.И. Царюк, К.П. Журавлев, В.А. Кудряшова
Институт радиотехники и электроники,
им. В.А. Котельникова РАН, г. Фрязино, Россия
vtsaryuk@mail.ru

Фторированные β-дикетонаты лантанидов обладают рядом уникальных особенностей, таких как высокий квантовый выход люминесценции и высокая летучесть, что делает их привлекательными для применения в различных областях науки и техники: в устройствах молекулярной электроники, сенсорах для химических и биологических субстанций, покрытиях солнечных ячеек и т.д.

Изучены спектроскопические свойства кристаллических трифторацетилацетонатов лантанидов $Ln(TFAA)_3 \cdot 2H_2O$, $Ln(TFAA)_3 \cdot Phen$ и $Ln(TFAA)_3 \cdot Bpy$ (Ln = Eu, Gd, Tb; Phen = 1,10-фенантролин; Bpy = 2,2'-бипиридин), а также ряда ацетилацетонатов. Исследованы электронно-колебательные спектры люминесценции, спектры возбуждения, времена жизни излучательных состояний $^5D_0$ (Eu^{3+}) и $^5D_4$ (Tb^{3+}) и эффективность люминесценции при 77 К и 295 К. Анализируется влияние фторирования β-дикетонатов на их фотофизические характеристики.

Выявлено трёхкратное увеличение интенсивности люминесценции соединений европия при замещении $-CH_3$ группы на $-CF_3$ в β-дикетонате при 77 К и 295 К. Исследованы различные механизмы передачи энергии возбуждения к ионам Ln^{3+}, которые обусловливают падение интенсивности люминесценции β-дикетонатов европия и тербия при их нагревании. Продемонстрирована важная роль низкоэнергетических состояний переноса заряда (СПЗ) «лиганд-металл» в процессах возбуждения и тушения люминесценции трифторацетилацетонатов европия (см. рисунок). Участие этих состояний в тушении люминесценции является наиболее

эффективным при их приближении к триплетному состоянию лиганда T_1. Фторирование вызывает понижение энергии триплетного состояния на ~1000 $см^{-1}$ и повышение энергии СПЗ также на ~1000 $см^{-1}$. Расширение энергетического интервала между СПЗ и T_1 приводит к росту эффективности возбуждения люминесценции ионов Eu^{3+} при повышенных температурах. Основной причиной сокращения времени жизни $^5D_4$ состояния иона Tb^{3+} и понижения эффективности люминесценции трифторацетилацетонатов тербия при 295 К является обратная передача энергии $^5D_4$–T_1. Показано, что ответственным за процессы диссипации энергии, связанные с многофононной релаксацией, обратной передачей энергии и тушением через СПЗ в аддуктах с Phen и Bpy, является, главным образом, β-дикетонат.



Спектры возбуждения люминесценции $Ln(TFAA)_3 \cdot 2H_2O$ и спектр люминесценции $Eu(TFAA)_3 \cdot 2H_2O$

КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ С ПАРАМАГНИТНЫМИ *О*-ИМИНОХИНОНОВЫМИ И ДИИМИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ И СПЕКТРОСКОПИЯ ЭПР

М.Г. Чегерев[1,2], А.В. Пискунов[2], В.И. Минкин[1]

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

[2]Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, г. Нижний Новгород, Россия

chemakson@mail.ru

Одним из наиболее быстро развивающихся направлений современной химии является исследование комплексов металлов с лигандами переменной валентности – редокс-активными лигандами (*о*-хинонами, *о*-иминохинонами, α-дииминами). Главным и уникальным свойством этих соединений является их способность, находясь в координационной сфере металла, окисляться и восстанавливаться с образованием анион-радикальных и диамагнитных форм лиганда. Наличие в комплексе с металлом парамагнитного центра позволяет изучать магнитные обменные взаимодействия между радикальными фрагментами молекулы и моделировать полиспиновые системы с парамагнитными центрами различной природы, использовать их в качестве информационных «спиновых» меток и изучать строение и динамику координационной сферы комплексов металлов в растворе при помощи спектроскопии ЭПР. Кроме того, в соединениях переходных металлов с такого рода лигандами впервые обнаружено уникальное свойство редокс-изомерии и связанные с ним явления фото- и термомеханического эффектов.

В настоящей работе синтезированы парамагнитные комплексы непереходных металлов на основе редокс-активных *о*-иминохинонов и 2,6-дииминопиридина. Распределение спиновой плотности в полученных соединениях изучено методами спектроскопии ЭПР и квантовой химии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-13-00573).

СЕЛЕКТИВНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ ОДИНОЧНЫХ ЛИНИЙ МУЛЬТИПЛЕТА (MUSLE) НА ПРИМЕРЕ ТРЕХСПИНОВОЙ СИСТЕМЫ AMX

Ю.Е. Черныш[1], В.А. Волынкин[2], В.Т. Панюшкин[2]

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

[2]Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

yu.chern@rambler.ru

Наиболее часто встречающейся проблемой при получении ЯМР спектров высокого разрешения является подавление резонансных сигналов растворителя. Альтернативным путем решения проблемы является селективное возбуждение спектра [1]. При этом возможно возбуждение одного ядра или в предельном случае одной спектральной линии спинового мультиплета без возмущения остальной части молекулы, причем без ухудшения чувствительности в единицу времени. Вместо обычного возбуждения посредством неселективных импульсов с последующей свободной прецессией исследуемый образец возбуждается набором селективных по мультиплету или одиночной резонансной линии радиочастотных импульсов.

Важным преимуществом применения селективного метода возбуждения мультиплетов или одиночных резонансных линий мультиплетов является существенное упрощение спектра и однозначное отнесение резонансных линий для спектров сложных многокомпонентных систем.

Ранее нами была показана возможность получения селективных спектров MUSLE-COSY (MUltiplet Single Line Excitation – селективное возбуждение одиночных линий мультиплетов) для системы AX. В данной работе проведен квантово-механический расчет спектров с помощью разработанной математической методики для трехспиновой системы AMX, основанный на формализме операторов произведения (ФОП). Данные моделирования подтверждены экспериментально на примере акриловой кислоты.

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.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ Ni(II)

Ф.М. Чырагов[1], Ш.А. Тахирли[2], Ф.А. Алиева[1]

[1]Бакинский государственный университет, г. Баку, Азербайджан

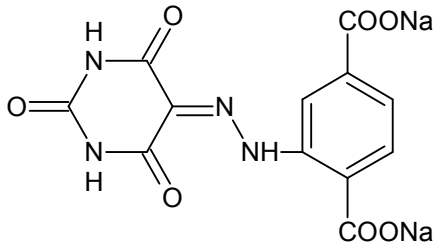
[1]Ленкоранский государственный университет,

г. Ленкарань, Азербайджан

ciraqov@mail.ru

В литературе известно, что смешанолигандные комплексы нашли широкое применение в фотометрическом определении элементов [1, 2]. В представленной работе фотометрическим методом исследовано комплексообразование Ni(II) с новым органическим реагентом в присутствии этилендиамина, дифенилгуанидина и трифенилгуанидина.

Реагент синтезирован по известной методике, его состав и строение установлены методами элементного анализа и ИК-спектроскопии.



Изучение зависимости комплексообразования от pH показало, что выход двухкомпонентного комплекса максимален при pH 4, , а реагент имеет максимум светопоглощения при $\lambda_{мах}$ = 445 нм.

Установлено, что в присутствии этилендиамина дифенилгуанидина и трифенилгуанидина образуются разнолигандные комплексы никеля(II) ($\lambda_{мах}$ = 458 нм, 453 нм, 455 нм). Они имеют максимумы поглощения, которые сдвигаются батохромно по отношению к максимуму поглощения бинарного комплекса. Эти соединения образуются сразу после смешивания растворов компонентов. Соотношение реагирующих компонентов в комплексах установлено методами изомолярных серий, относительного выхода Старика-Барбанеля, сдвига равновесия. Все методы показали, что соотношение компонентов в бинарных комплексах Ni(II):R = 1:2, а в разнолигандных

комплексах Ni(II):R:X = 1:2:1. Молярные коэффициенты светопоглощения комплексов вычислены из кривых насыщения и равны 25000 (Ni-R), 28000 (Ni-R-ЭД), 31500 (Ni-R-ДФГ); 30800 (Ni-R-ТФГ). Установлены интервалы концентрации, где соблюдается закон Бера: 0,08–0,648 мкг/мл. Изучено влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на определение никеля(II) в виде бинарного и смешанолигандных комплексов. Установлено, что в присутствии третьего компонента увеличивается избирательность аналитических реакций и не мешают большие количества щелочных и щелочно-земельных металлов, а также Mn(II), Mo(VI), Co(II), Cd(II).

Разработанные методики можно применять для определения Ni(II) в природных и промышленных объектах. Основные спектрофотометрические характеристики комплексов приведены в таблице.

Таблица 1

Основные спектрофотометрические характеристики комплексов

Комплексы	$pH_{орт}$	$\lambda_{макс}$, нм	ε	Интервал подчинения закону Бера, мкг/мл
Ni-R	4	445	25000	0,08–0,648
Ni-R-ЭД	3	458	28000	0,08–0,648
Ni-R-ДФГ	3	453	31500	0,08–0,648
Ni-R-ТФГ	3	455	30800	0,08–0,648

1. Amin A.S., Gouda A.A. Utility of solid-phase spectrophotometry for determination of dissolved iron(II) and iron(III) using 2,3-dichloro-6(3-carboxy-2-hydroxy-1-naphthylazo)quinoxaline // Talanta. 2008., V. 76., № 5., P. 1241–1245.

2. Hassanpoor K., Nasiri F.I. Preparation of dimethyl(E)-2-(1-acetyl)-2-oxo propyl-2-butendiate as a new ligand for solid phase extraction and speciation of Fe(2+) and Fe(3+) ions in environmental water samples // 36 International Symposium on Environmental Analytical chemistry (ISEAC 36). Rome. 2010., P. 72.

СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ Sn(IV) С ИЗОНИКОТИНОИЛГИДРАЗОНОМ 2-ГИДРОКСИ-1-НАФТАЛЬДЕГИДА (H_2Inf) – $[SnCl_3(Inf{\cdot}H)]{\cdot}2ДМФА$ И $[H_2Inf{\cdot}H]_2[SnCl_6]$

Н.В. Шматкова[1], И.И. Сейфуллина[1], В.О. Казюк[1], З.А. Старикова[2], Л.Д. Попов[3]

[1]Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, г. Одесса, Украина

[2]Институт элементоорганических соединений РАН, г. Москва, Россия

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

nshmatkova@ukr.net

Определены состав и строение продуктов взаимодействия $SnCl_4$ с изоникотиноилгидразоном 2-гидрокси-1-нафтальдегида (H_2Inf) в зависимости от растворителя. Установлено, что в метаноле образуется комплекс (**I**), а из ацетонитрила выделяются два соединения (**I**, **III**) в соответствии с уравнениями (1, 2):

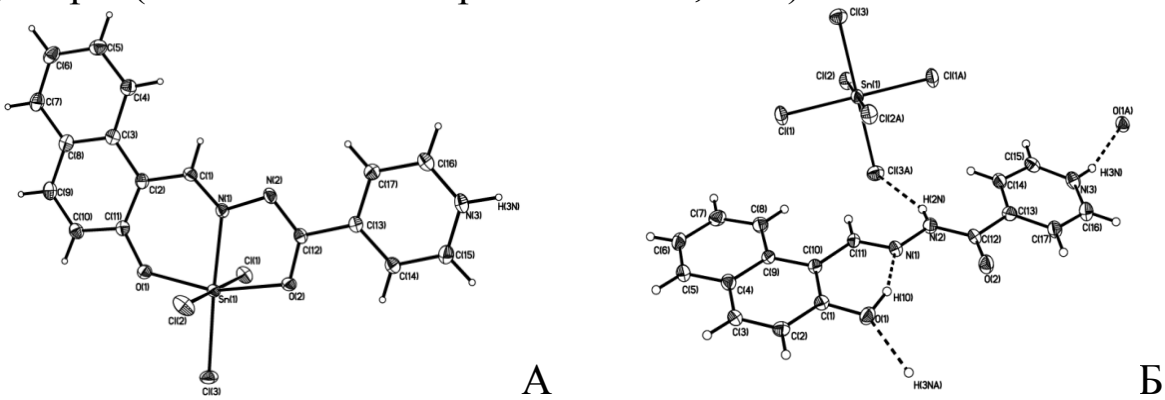
$$SnCl_4 + H_2Inf \rightarrow [SnCl_3(Inf{\cdot}H)] \downarrow(\mathbf{I}) + HCl \quad (1)$$

$$3SnCl_4 + 4H_2Inf \rightarrow 2[SnCl_3(Inf{\cdot}H)](\mathbf{I})\downarrow + [H_2Inf{\cdot}H]_2[SnCl_6]\ (\mathbf{III}) \quad (2)$$

Строение **I**, **III** доказано методами масс-спектрометрии, электронной, ИК-спектроскопии и РСА. В комплексе **I** реализуется $O_{(C–O)}–N_{(HC=N)}–O_{(Ph–O)}$ координация енольной, протонированной по Npy форме лиганда; его цвиттер-ионный тип был подтверждён РСА кристаллосольвата $[SnCl_3(Inf{\cdot}H)]{\cdot}2ДМФА$(**II**) (см. рисунок), полученного перекристаллизацией **I** из смеси CH_3OH:ДМФА = 1:3.

Отрицательный заряд на координационном узле $\{SnCl_3O_2N\}^-$ в (**II**), который компенсируется катионной формой лиганда, локализован на оксиазинном фрагменте N(2)–C(12)–O(2). Выравнивание длин связей C(12)–N(2) и C(12)–O(2) указывает на то, что при образовании **II** происходит переход лиганда в депротонированную енольную форму $^-O{\approx}C{\approx}N–N{=}CH$. В кристалле **II** за счет π-взаимодействия между пиридиновым и

нафталиновым циклами (Inf·H) образуются центросимметричные димеры (межплоскостное расстояние 3,33 Å).



А Б

Строение (**I**) в структуре (**II**) – (А) и независимой части ячейки в структуре $[H_2Inf{\cdot}H]_2[SnCl_6]$ (**III**) – (Б)

По результатам РСА в комплексе **III** заряд $[SnCl_6]^{2-}$ компенсируется положительным, сосредоточенным на атоме Npy – $[H_2Inf{\cdot}H]^+$ (см. рисунок). В центральном фрагменте катиона длины связей соответствуют кетонной форме O=C–NH–N=CH. Внутри сдвоенного катион-анионного слоя структуры π-стекинг взаимодействие подобно **II** с расстоянием 3,30 Å.

По всей вероятности, образование в ацетонитриле (DN_{SbCl5} = 14,2, ε = 36) комплекса **III** определяется более высокой устойчивостью в нём иона $[SnCl_6]^{2-}$ по сравнению с метанолом (DN_{SbCl5} = 19, ε = 32,6), в котором $\beta[SnCl_4(CH_3OH)_2] > \beta[SnCl_6]^{2-}$.

1. Шматкова Н.В., Сейфуллина И.И., Архипов Д.Е., Корлюков А.А. Хелаты тетрахлорида олова с пиридиноилгидразонами 4-диметиламинобензальдегида. Молекулярная и кристаллическая структура $[SnCl_4(\gamma\text{-Idb}{\cdot}H)] \cdot CH_3CN$ и $[SnCl_4(\gamma\text{-Idb} \cdot H)] \cdot DMF$ // Коорд. химия. 2015., Т. 41., № 8., С. 467–473.

2. Шматкова Н.В., Сейфуллина И.И., Старикова З.А. Комплексы Sn(IV) с никотиноилгидразонами 2-гидроксибенз-(2-гидроксинафт)альдегидов (H_2Ns, H_2Nnf). Молекулярная и кристаллическая структура $[SnCl_3(HNnf)] \cdot 2ДМФА$ // Коорд. химия. 2015., Т. 41., № 5., С. 259–265.

ТЕТРАХЛОРОМЕТАЛЛАТЫ Zn(II), Fe(III) С КОМПЛЕКСНЫМИ КАТИОНАМИ Ge(IV): СТРОЕНИЕ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Н.В. Шматкова[1], И.И. Сейфуллина[1], В.О. Казюк[1], В.Г. Власенко[2], А.Л. Тригуб[3], В.В. Китаев[2], А.Н. Морозов[4], С.И. Левченков[5], Л.Д. Попов[4]

[1]Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, г. Одесса, Украина

[2]Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

[3]Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», г. Москва, Россия

[4]Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

[5]Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия

nshmatkova@ukr.net

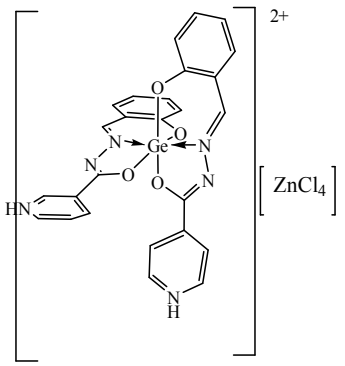
Разработан способ выделения тетрахлорометаллатов из систем H_2Ls (H_2Lnf) – $GeCl_4$ – $ZnCl_2(FeCl_3)$ – CH_3OH, где H_2Ls и H_2Lnf – никотиноил-(β-N) и изоникотиноилгидразоны (γ-N) 2-гидроксибензальдегидов и 2-гидрокси-1-нафтальдегидов, состава $[Ge(\gamma\text{-N-Ls}\cdot H)_2][ZnCl_4]\cdot CH_3OH$ (**I**), $[Ge(\gamma\text{-N-Lnf}\cdot H)_2][ZnCl_4]\cdot CH_3OH$ (**II**); $[Ge(Ls\cdot H)(Ls\cdot HCl)][FeCl_4]\cdot CH_3OH$, где β-N(**III**), γ-N(**IV**); $[Ge(Lnf\cdot H)(Lnf\cdot HCl)][FeCl_4]$ CH_3OH, где β-N(**V**), γ-N(**VI**).

Методами ИК-, ПМР-, рентгеновской спектроскопии поглощения, Мессбауэровской спектроскопии и магнетохимии охарактеризованы полиэдры Ge(IV), Zn(II), Fe(III) в **I–VI**, а также длины связей в координационном узле $\{GeO_4N_2\}$ в **III–VI**.

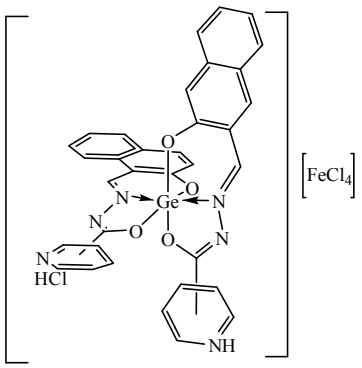
В ИК-спектрах **I–VI** по сравнению с гидразонами отсутствуют ν(C=O), ν(NH), ν(Ph–OH) и происходит высокочастотный сдвиг на 10–15 $см^{-1}$ деформационных колебаний δ(NPy) (995 $см^{-1}$, 620 $см^{-1}$, 400 $см^{-1}$ в гидразонах). В ПМР-спектрах **I**, **II** по сравнению с гидразонами отсутствуют сигналы протонов групп NH-, Ph–OH, смещаются в слабое поле σ(HC=N) до 9,622–9,365 м.д. и появляются сигналы HN^+_{py} при 5,05–5,5 м.д.

Форма Ge *K*-края XANES области спектров поглощения, определяемая 1s→4p дипольным электронным переходом, указывает на высокосимметричное октаэдрическое окружение ионов германия в **III–VI**. Основной пик (r = 1,46–1,48 Å) в МФТ EXAFS Ge*K*-краев для **III–VI** соответствует рассеянию волны на шести ближайших атомах N и O лигандов узла $\{GeO_4N_2\}$. ЯГР спектр **VI** представляет собой дублет с параметрами (Qs = 0,336± 0,006 мм/с и Is = 0,325±0,003 мм/с), характерный для $[FeCl_4]^-$ с S = 5/2 и КЧ (Fe) = 4. Значения $\mu_{эф}$ (5,87–5,89 М.Б) для **III–VI** при 25 ^{0}C соответствуют конфигурации $3d^5$ и тетраэдрическому строению полиэдра Fe(III).

Установлено, что в **I-VI** реализуется способ координации лиганда и октаэдрический полиэдр $\{GeO_4N_2\}$, как и в структурно охарактеризованном катионе $[Ge(\gamma\text{-N-Lnf}\cdot H)_2]^{2+}$ [1], а d-металлы формируют тетраэдрические полиэдры $[ZnCl_4]^{2-}$ и $[FeCl_4]^-$, как и в $[Ge(Lnf\cdot H)_2][CoCl_4]$ [2], заряд в случае Fe^{3+} дополнительно компенсируется хлоридным ионом:



(I)



β-N – (V), γ-N – (VI)

1. Сейфуллина И.И., Шматкова Н.В., Шишкин О.В., Зубатюк Р.И. Бисхелаты Ge(IV) с пиридиноилгидразонами 2-гидроксинафтальдегида. Кристаллическая и молекулярная структура комплекса с изоникотиноилгидразоном (H_2Inf) – $[Ge(Inf\cdot HCl)_2]\cdot 5H_2O$ // ЖНХ. 2007., Т. 52., № 4., С. 486–493.

2. Шматкова Н.В., Сейфуллина И.И., Власенко В.Г., Тригуб А.Л., Левченков С.И., Хитрич Н.В. Синтез, спектральные, магнитные и термические свойства тетрахлорокобальтатов комплексов Ge(IV) с пиридиноил-(аминобензоил)гидразонами 2-гидроксиарилальдегидов // ЖОХ. 2017., Т. 87., № 1., С. 113–122.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННОГО РАВНОВЕСИЯ ИОНА ПАЛЛАДИЯ(II) С ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИМ СОРБЕНТОМ, СОДЕРЖАЩИМ П-АМИНО САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ФРАГМЕНТ

У.М. Абилова, Е.Н. Гашимова, Ф.М. Чырагов
Бакинский государственный университет, г. Баку, Азербайджан
u.abilova@mail.ru

Для извлечения благородных металлов используют комплексообразующие сорбенты, содержащие функциональные аналитические группы [1]. Ранее было показано, что хелатный сорбент-сополимер малеинового ангидрид-стирола, модифицированный в присутствии разнолигандных аминов и формальдегида, эффективно сорбирует в кислых и щелочных средах ионы Cu, Fe, Cd, U, Zn и некоторых других элементов.

В представленной работе был получен новый полимерный сорбент, имеющий фрагмент п-амино салициловой кислоты. Изучая сорбционное равновесие полученного нового хелатообразующего сорбента с ионам Pd(II) (исследуя влияние pH растворов, ионной силы, концентрации ионов Pd(II) на сорбцию, зависимость от времени) установили оптимальные условия сорбции в статических условиях при комнатной температуре. Сорбционное равновесие устанавливается за 90 минут. Повышения ионной силы жидкой фазы до 0,8 моль/л серьезно не влияет на степень сорбции. Остаточную концентрацию ионов Pd(II) в растворе после сорбции определяли фотометрическим методом. Было изучено влияние разных минеральных кислот ($HClO_4$, H_2SO_4, HNO_3, HCl) и их концентраций на десорбцию поглощенных ионов металла из сорбента. Из взятых кислот лучшими десорбирующими свойствами обладает $HClO_4$.

1. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В., Федоренко Н.В., Шленская В.И., Бельский Н.К. Аналитическая химия платиновых металлов. М.: Наука. 1972.

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ТРИ-(8-ОКСИХИНОЛЯТА) ИНДИЯ, СИНТЕЗИРУЕМОГО В УСЛОВИЯХ КОНТРОЛИРУЕМОЙ ПАРО-ГАЗОВОЙ АТМОСФЕРЫ

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

Апогеем развития дисплейной техники и осветительных приборов являются устройства на базе органических светоизлучающих диодов (OLED), работа которых основана на электролюминесценции органических полупроводников. Именно органические полупроводниковые материалы в составе OLED-устройств определяют цвет свечения и эффективность функционирования светоизлучающей структуры.

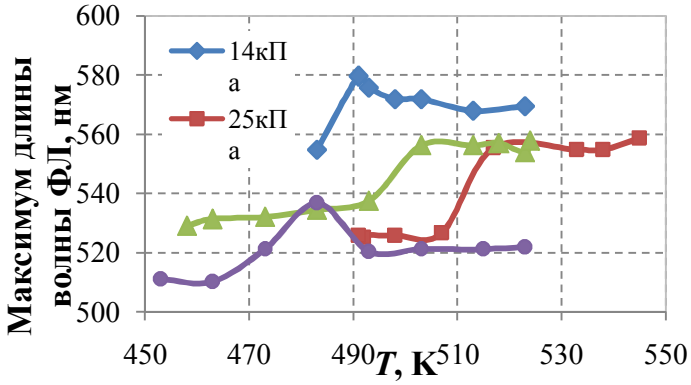
Несмотря на ощутимый прогресс в технологии OLED, фундаментальные исследования органических полупроводников, по сравнению с неорганическими полупроводниками, находятся лишь в начале пути. Стоит также заметить, что при рассмотрении высокочистых органических кристаллических полупроводниковых материалов проблема нестехиометрии почему-то не поднимается, хотя с термодинамической точки зрения органические полупроводники не должны отличатся от неорганических [1], и в их кристаллической структуре также возможно образование дефектов нестехиометрии, влияющих на структурно-чувствительные свойства органического полупроводника.

Ранее в [2, 3] нами была продемонстрирована взаимосвязь структурно-чувствительных свойств кристаллических органических полупроводников три-(8-оксихинолята) алюминия (Alq_3) и галлия (Gaq_3) от термодинамических условий синтеза. Полученные экспериментальные данные позволили обсуждать возможность образования дефектов в результате собственного разупорядочения решетки, то есть нестехиометрию данных металлорганических комплексов.

В настоящей работе с помощью методики, описанной в [3], были исследованы спектрально-люминесцентные характеристики

высокочистого (99,996 мас.%, МС-ИСП, NexION 300D, Perkin Elmer, USA) кристаллического три-(8-оксихинолята) индия (Inq_3), синтезируемого в условиях контролируемой паровой атмосферы.

Спектры отражения и фотолюминесценции (ФЛ) измеряли при сканировании температуры Inq_3 и давления пара 8-оксихинолина ($p_{8\text{-Hq}}$) в интервале 10^2–10^5 Па (см. рисунок). Показано, что изменение $p_{8\text{-Hq}}$ оказывает существенное влияние на спектрально-люминесцентные характеристики Inq_3, по аналогии с Alq_3 и Gaq_3, что еще раз подтверждает справедливость выдвинутой гипотезы по поводу нестехиометрии кристаллических металлорганических комплексных соединений.



Максимум длины волны спектров фотолюминесценции препаратов Inq_3, измеренных при различных парциальных давлениях 8-Hq, в зависимости от температуры отжига препарата

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований грант № 16-32-60035 РФФИ и стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам СП-2635.2018.1.

1. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов в. М.: Мир. 1969., 654 с.

2. Avetissov I.Ch., Akkuzina A., Avetisov R., Taydakov I., Khomyakov A., Mozhevitina E. Non-stoichiometry of tris (8-hydroxyquinoline) aluminium: is it possible? // CrystEngComm. 2016., V. 18., №. 12., P. 2182–2188.

3. Avetissov I.Ch., Akkuzina A., Kozlova N., Avetisov R. To the homoge-neity range of tris-(8-hydroxyquinoline) gallium // CrystEngComm. 2018., V. 20., №. 7., P. 930–936.

СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ УРАНА СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА СО СТИРОЛОМ

Э.Н. Алирзаева, Ф.Н. Бахманова, С.Р. Гаджиева, Н.Т. Шамилов, Ф.М. Чырагов

Бакинский государственный университет г. Баку, Азербайджан
fidan_chem@rambler.ru

В данной работе использовали предварительное концентрирование на полимерном хелатообразующим сорбенте, с последующим анализом концентрата на содержание микроколичеств урана(VI) спектрофотометрическим методом.

Использовали реактивы квалификации х.ч. или ч.д.а. Исходный раствор урана(VI) готовили растворением точной навески соли металла $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (х.ч.) в дистиллированной воде. Рабочие растворы получали разбавлением исходного раствора. Необходимые значения pH поддерживали растворами HCl, NaOH и аммиачно-ацетатными буферными растворами. Ионную силу создавали рассчитанными количествами KCl. Для фотометрического определения урана(VI) как реагент использовали 2,2',3,4-тетрагидрокси-3'-сульфо-5'-хлоразобензол. В работе применен новый полимерный хелатообразующий сорбент с фрагментами о-ацетиламинофеноксиацетата.

Изучена зависимость сорбционной емкости от кислотности раствора. Сорбцию урана(VI) выполняли из объема 20 мл раствора. В интервале кислотности pH 4 степень сорбции проходит через максимум.

Из литературы известно, что ионная сила раствора существенно влияет на гибкость твердофазной матрицы и состояние функциональных групп аналитического реагента. Поэтому исследована зависимость аналитического сигнала от ионной силы в диапазоне 0,2–1,6. Отмечено отрицательное влияние увеличения ионной силы раствора на свойства сорбента, что объясняется экранированием координационно-активных групп ионами электролита. Все дальнейшие опыты проводили в растворах с ионной силой 0,6.

Сорбционное равновесие достигается при контакте раствора с сорбентом в течение двух с половиной часов. Дальнейшее увеличение времени сорбции не изменяет сорбционную емкость.

Чтобы определить оптимальные условия сорбции урана(VI) с предлагаемым сорбентом была изучена зависимость сорбции от концентрации металла. С увеличением концентрации уранильного иона в растворе увеличивается количество сорбированного металла, а при концентрации равной $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л становится максимальным.

Так же был исследован процесс десорбции. С этой целью изучили влияние разных минеральных кислот ($HClO_4$, H_2SO_4, HNO_3, HCl) с одинаковыми концентрациями на десорбцию урана(VI) из сорбента. Эксперимент показал, что максимальная десорбция урана(VI) происходит в соляной кислоте.

Исследования показали, что предлагаемая новая комплексная экспрессная методика, включающая в себя предварительное концентрирование урана(VI) данным сорбентом, позволяет количественно выделять уран(VI) из большого объема пробы со сложным фоновым составом.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики – Грант № EIF–KETPL–2–2015–1(25)-56/19/4.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ

Е.О. Андрийченко, В.И. Зеленов, Л.В. Меркулова
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
const-91@mail.ru

В продолжение наших исследований по электрохимическому синтезу координационных соединений d- и f-элементов [1, 2] нами были синтезированы координационные соединения меди с рядом карбоновых кислот. Широкий спектр исследуемых лигандов, а также вариация параметров процесса синтеза позволили выявить закономерности влияния строения лиганда, плотности электрического тока, системы используемых растворителей и т.д. на эффективность процесса.

Контроль процессов синтеза осуществлялся путем анализа кривых зависимости оптической плотности от времени, построенных на основе данных спектров, записанных в области 700–1000 нм. Проведенные исследования позволили получить данные для оптимизации процессов синтеза целевых веществ, которые могут быть использованы в качестве прекурсоров функциональных материалов.

Полученные в результате вещества были идентифицированы методами химического анализа, термического анализа и спектроскопии. Исследование колебательных спектров синтезированных веществ позволило выявить предполагаемое строение координационного узла, а разность максимумов полос поглощения симметричных и асимметричных колебаний карбоксилат-иона позволила определить тип координации.

1. Фролов В.Ю., Зеленов В.И., Панюшкин В.Т. Электрохимический синтез ацетилацетонатов РЗЭ // Журнал общей химии. 2001., Т. 71., № 8., С. 1396.

2. Зеленов В.И., Андрийченко Е.О. Патент РФ №2647072. Способ получения координационного соединения меди(II) с никотиновой кислотой.

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ТОРИЯ ИЗ ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

Ф.Н. Бахманова, С.Р. Гаджиева, Ф.М. Чырагов
Бакинский государственный университет, г. Баку, Азербайджан
fidan_chem@rambler.ru

Радиоактивные элементы относятся к группе токсичных элементов. Это вызывает необходимость строгого контроля над их поступлением в окружающую среду. Для определения тория(IV) используют спектрофотометрические, хроматографические, сорбционные методы. На практике часто требуется использование сравнительно недорогих, доступных, экспрессных и высокочувствительных методов определения этих элементов.

Основная цель в представленной работе – исследование сорбции тория(IV) хелатообразующим сорбентом, содержащим фрагменты N,N'-дифенил гуанидина. Нами исследовано комплексообразование тория(IV) с 2,2',3,4-тетрагидрокси-3'-сульфо-5'-хлоразобензолом.

2,2',3,4-тетрагидрокси-3'-сульфо-5'-хлоразобензол был получен азосочетанием диазотированного амина с пирогаллолом в слабокислой среде. Методами элементного анализа, ИК-спектроскопии установлены его состав и строение.

Сорбент содержащий фрагменты N,N'-дифенил гуанидина синтезирован по известной методике. Полученный сорбент высушен при 50–60 ^{o}C.

Для определения микроколичеств ионов тория(IV) исследованы условия предварительного концентрирования тория(IV) с использованием хелатообразующего сорбента и последующим определением ионов тория(IV). Определены оптимальные условия концентрирования ионов тория(IV) полимерным сорбентом.

Было изучено влияние pH на концентрирование тория(IV) с хелатообразующим сорбентом в диапазоне pH 1–10. Результаты исследования показали, что количественное извлечение достигается при pH 5. При pH = 5 сорбционная емкость максимальна. С увеличением концентрации тория(IV) в растворе

увеличивается количество сорбированного металла, а при концентрации равной $8 \cdot 10^{-3}$ моль/л становится максимальным (pH = 5, $C_{Th^{4+}} = 8 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $V_{об.} = 20$ мл, $m_{сорб.} = 0{,}05$ г, CE = 341 мг/г).

Изучено влияние ионной силы на сорбцию. Увеличение ионной силы до 1,4 моль/л незаметно влияет на сорбцию. Последующее увеличение приводит к значительному уменьшению сорбции. Это связано с тем, что с увеличением ионного окружения функциональных групп уменьшается возможность комплексообразования тория(IV). Также была исследована зависимость сорбции от времени. Полная сорбция тория(IV) происходит после 3-х часов, при статических условиях.

Изучено влияние разных минеральных кислот ($HClO_4$, H_2SO_4, HNO_3, HCl) с одинаковыми концентрациями на десорбцию тория(IV) из сорбента. Эксперимент показал, что максимальная десорбция тория(IV) происходит в соляной кислоте. Разработанный метод применен для определения микроколичеств тория(IV) в морской воде, взятой с восточного побережья Каспийского моря с предварительным концентрированием.

Таким образом, проведенное исследование показало возможность использования матрицы сополимера малеинового ангидрида-стирола, модифицированной N,N'-дифенил гуанидином, для сорбционно-фотометрического определения тория(IV). Сорбент, примененый для определения микроколичеств тория(IV), обладает более высокими сорбционными свойствами (сорбционная емкость, время анализа, температура концентрирования, влияние посторонних ионов на сорбцию) по сравнению с известными в литературе. Его можно использовать повторно после регенерации.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития науки при Президенте Азербайджанской Республики – Грант № EIF–KETPL–2–2015–1(25)-56/19/4.

СИНТЕЗ И СТАБИЛИЗАЦИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ЭТИЛАЦЕТАТЕ

А.В. Беспалов, Я.О. Иванова, В.К. Киндоп
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
bespalov-alex@mail.ru

Жидкофазный синтез металлических наночастиц является одним из важных направлений современной химии. Несмотря на чрезвычайно большое количество работ по данной тематике, ряд вопросов остается по-прежнему актуальным, в частности, получение агрегативно устойчивых золей металлов в различных органических растворителях. Так как электрический заряд коллоидных частиц в органической среде меньше, чем в водной, органозоли металлов обладают существенно более низкой агрегативной устойчивостью по сравнению с гидрозолями, поэтому для получения устойчивых неводных коллоидов требуется поиск оптимальных систем «растворитель/стабилизатор» в каждом конкретном случае.

Целью представленной работы было получение и исследование наноразмерных частиц серебра в среде этилацетата с использованием в качестве стабилизаторов простых разветвленных полиэфиров серии Лапрол. Полученные системы были охарактеризованы при помощи УФ-спектроскопии и растровой электронной микроскопии. В результате проведенных исследований было установлено, что используемые полиэфиры могут выступать в роли как восстановителей катионов Ag^+ в среде этилацетата, так и стабилизаторов образующихся наночастиц серебра, средний размер которых составил 15±7 нм. В спектрах полученных золей присутствовала полоса поверхностного плазмонного резонанса наночастиц серебра с максимумом поглощения при 415 нм. Было показано, что увеличение молекулярной массы используемого полиэфира повышает его стабилизирующее действие, при этом увеличение его концентрации так же благоприятным образом сказывается на устойчивости получаемых систем.

ФОРМИРОВАНИЕ И УСТОЙЧИВОСТЬ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНОЙ НАНОКОМПОЗИЦИИ МЕДИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИН ГИДРОХЛОРИДА

А.В. Беспалов[1], Е.А. Радионова[1], М.О. Сологуб[1], Н.А. Жевнова[2], А.М. Асатурова[2], В.Д. Стрелков[1]

[1]Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
[2]Всероссийский научно-исследовательский институт биологической защиты растений, г. Краснодар, Россия
bespalov-alex@mail.ru

Полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (ПГМГхл) является полимером с высокими биоцидными свойствами и в настоящее время используется в качестве дезинфицирующего средства. Получение композиций на основе данного полимера и наноразмерных частиц биологически активных металлов, таких как серебро или медь, представляет существенный интерес и может привести к созданию препаратов с широким спектром биологической активности.

Целью данной работы являлось получение и исследование при помощи УФ-спектроскопии золей оксида меди в водном растворе ПГМГхл. В результате проведенных исследований было установлено, что в процессе химического восстановления катионов Cu^{2+} в водном растворе ПГМГхл на первом этапе образуются частицы металлической меди (в оптическом спектре появляется полоса поверхностного плазмонного резонанса с максимумом при 570 нм), которые затем подвергаются достаточно быстрому окислению, что приводит к образованию оксида меди. Введение в систему дополнительного неионогенного стабилизатора снижает скорость окисления частиц металлической меди, а также повышает агрегативную устойчивость образующегося золя оксида меди.

Исследование биологической активности полученных нанокомпозиций показало, что фунгицидный эффект полученных композиций по отношению к плесневым грибам превосходит действие водного раствора ПГМГхл аналогичной концентрации.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЧВ ЗАПОВЕДНИКА «УТРИШ» МЕТОДОМ ЭПР

С.Н. Болотин, Е.Р. Ткаченко, Т.Ф. Бочко
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
bolotka@list.ru

Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) за последние годы широко вошел в практику биохимических исследований. Метод обладает очень высокой чувствительностью и, не нарушая структуры исследуемого вещества, дает многообразную оригинальную информацию о строении веществ, содержащих свободные радикалы [1, 2].

Наличие свободных радикалов в органических молекулах является важнейшим показателем их способности к химическим взаимодействиям, образованию химических связей и реакционноспособности гумусовых соединений.

Целью работы было определение сравнение содержания свободных радикалов в профиле коричневых почв Черноморского побережья Краснодарского края.

Были проанализированы образцы почв, отобранные из профиля коричневой типичной почвы (разрез №1) и коричневой выщелочной (разрез №2). Объекты исследования располагались на территории Государственного природного заповедника «Утриш» на г. Лысая (разрез №1) и Базовая щель (разрез №2).

Почвы данных мест приурочены к нижним частям горных склонов. Их особенность – наличие карбонатов в средней части профиля, слабая каменистость и достаточно мощный гумусовый профиль.

Для регистрации ЭПР спектров применяли спектрометр JEOL FA 300 при СВЧ мощности в резонаторе 1 мВт и частоте СВЧ 9,372 ГГц. Концентрацию парамагнитных центров в образцах определяли методов сравнения относительных интенсивностей сигналов образца и эталона.

Общим для всех образцов является наличие сигнала ЭПР с g-фактором 2,0039±0,0003. Значение g-фактора близко к значению g-фактора свободного электрона (g = 2,0023), что указывает на состояние, при котором орбитальная составляющая магнитного

момента электрона близка к нулю [3].

Установлено, что почвы различаются между собой по содержанию свободных радикалов, их количество выше практически по всем горизонтам в коричневой типичной почве. Для нее максимальный сигнал ЭПР наблюдается в горизонте Ад (2-5 см.). Горизонт Ад характеризуется наибольшим содержанием гумуса и, очевидно молодых гумусовых соединений слабо ароматизированных с более высоким содержанием свободных радикалов. На территории произрастают единичные деревья, присутствует злаковая растительность. Данный горизонт характеризуется высоким количество корней, что дает нам возможность говорить о том, что наличие высокого количества свободных радикалов в этой части профиля зависит от степени разложенности органоминеральной части и наличия в них гуминовых и фульвокислот.

В образцах, отобранных в коричневой типичной почве, содержание свободных радикалов значительно ниже. Максимальная его величина отмечается в горизонте В (11 – 34 см), минимальное в горизонте С (34 – 52 см.) с содержанием свободных радикалов. Очевидно, большее содержание свободных радикалов в горизонте В связанно с выщелачиванием части гумусовых соединений из выше лежащего горизонта.

Общим для профилей является то, что наибольшее количество свободных радикалов содержится в верхних горизонтах каждого почвенного профиля. Концентрация парамагнитных центров уменьшается вглубь по профилю.

1. Курочкина Г.Н., Гайдалович В.Г., Хакимов Ф.И. Парамагнитная активность органического вещества почв Убсу-Нурской котловины. Почвоведение. 2006, № 7. С. 812–823.

2. Лодыгин Е.Д., Безносиков В.А., Чуков С.Н. Парамагнитные свойства гумусовых кислот подзолистых и болотно-подзолистых почв. Почвоведеие. 2007, № 7, С. 807-810.

3. Вертс Дж., Болтон Дж. Теория и практическое применение метода ЭПР. М.: Мир, 1975. 548 с.

УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫЕ ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ФОРМАЗАНАТОВ БОРА

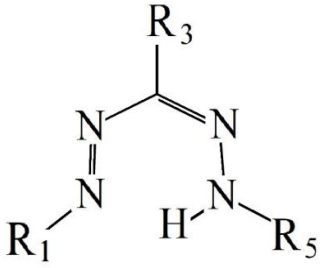
А.В. Борисенко[1], С.А. Тихонов[2], А.Е. Сидорин[2], В.И. Вовна[2]

[1]Владивостокский филиал Российской таможенной академии, г. Владивосток, Россия

[2]Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия

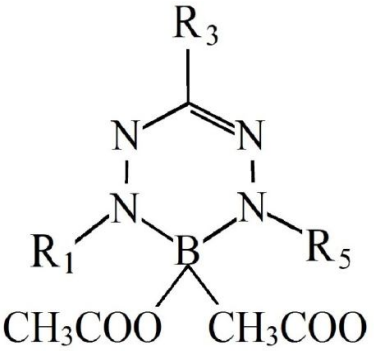
borisenko2@mail.ru

Формазанаты бора обладают уникальными фотофизическими свойствами и перспективны для применения в качестве лазерных красителей. Подробное изучение электронной структуры и выявление эффектов замещения в ряду хелатов бора открывает возможности для направленного синтеза новых соединений с заданными спектральными характеристиками. Наиболее достоверную информацию об электронном строении комплексов можно получить при совместном применении методов ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС) и квантовой химии. Использование метода УФЭС и результатов расчетов в приближении теории функционала плотности позволило провести анализ электронных эффектов замещения в ряду комплексов I–IV.



I-II

I. $R_1=R_5=C_6H_5$, $R_3=H$;
II. $R_1=R_5= C_6H_5$, $R_3=NO_2$;



III-IV

III. $R_1=R_5=C_6H_5$, $R_3=H$;
IV. $R_1=R_5=o$-$CH_3C_6H_5$, $R_3=H$.

УФЭС спектры 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 теории функционала плотности для интерпретации фотоэлектронных спектров хелатов бора [1]. Расчеты электронной структуры велись с помощью пакета программ GAMESS v.16 с использованием функционала CAMB3LYP и базисного набора def2-TZVP. При интерпретации спектров применялось приближение замороженных орбиталей (DFT аналог теоремы Купманса).

В ряду исследованных комплексов моделирование показало заметное смешивание π-орбиталей хелатного и бензольных циклов, что также характерно для β-дикетонатов бора. Замещение атома водорода в положении 3 на группу NO_2 или добавление комплексообразователя $B(CH_3COO)_2$ приводит к стабилизации высшей заполненной молекулярной орбитали на 0,6–0,8 эВ. По аналогии с β-дикетонатными комплексами [1], в УФЭС спектрах исследованных соединений полосы соответствующие первому потенциалу ионизации имеют широкие контуры, что определяется существенными изменениями равновесных значений координат валентных и деформационных колебаний в ионе в соответствии с принципом Франка-Кондона. С использованием DFT аналога теоремы Купманса интерпретированы УФЭС спектры соединений I–IV. Наблюдается качественное согласие теоретических и экспериментальных данных.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Государственного задания по НИР № 3.2168.2017/4.6.

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.

ИК- И ЯМР-ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $[(acac)Pd(PPh_3)_2]BF_4$ / $BF_3 \cdot OEt_2$ ДЛЯ ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

М.В. Быков, Д.С. Суслов, М.В. Пахомова, В.С. Ткач
Иркутский государственный университет, г. Иркутск, Россия
bykov@chem.isu.ru

Катионные ацетилацетонатные комплексы палладия с фосфиновыми лигандами хорошо зарекомендовали себя в качестве компонентов высокоактивных каталитических систем превращения ненасыщенных углеводородов (см. [1] и ссылки в ней).

В данной работе методом ИК-спектроскопии изучено взаимодействие $[(acac)Pd(PPh_3)_2]BF_4$ и $BF_3 \cdot OEt_2$ в CH_2Cl_2 в присутствии модельного субстрата гексена-1. С увеличением молярного отношения $BF_3 \cdot OEt_2$:Pd наблюдается уменьшение интенсивностей полос 1519 $см^{-1}$ и 1562 $см^{-1}$ (C=O и C=C, от ацетилацетонатного хелата) (см. рисунок 1, структура **A**), а появление новых полос 1694 $см^{-1}$ (C=O·BF_3, от acac-лиганда в монодентатной C-связанной форме) и 577 $см^{-1}$ (Pd-C) свидетельствует об образовании структур типа **B** и **C** (см. рисунок 1).

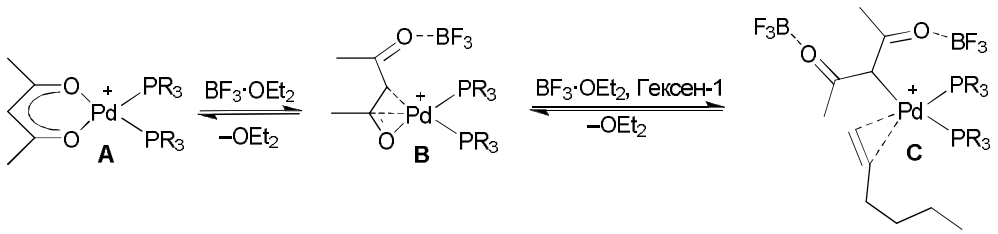


Рис. 1. Предполагаемый механизм формирования активных центров; анион опущен для наглядности

При исследовании взаимодействия комплекса $[(acac)Pd(PPh_3)_2]BF_4$ с $BF_3 \cdot OEt_2$ в хлористом метилене методом ЯМР на ядрах ^{19}F и ^{31}P наблюдается образование смеси комплексов *цис*-$[Pd(PPh_3)_2(\eta^1\text{-}C\text{-}acac \cdot BF_3)]BF_4$, $[Pd(PPh_3)_2(F \cdot BF_3)_2]$ ($J_{P\text{-}F}$ = 6,8 Гц), $BF_2(acac)$ и $[(acac)Pd(PPh_3)_2]BF_4$. Образование свободного PPh_3, комплекса $BF_3 \cdot PPh_3$ или палладиевой черни не наблюдается. Таким образом, в отсутствии субстрата наблюдается образование

побочного продукта $[Pd(PPh_3)_2(F{\cdot}BF_3)_2]$.

Обобщенная схема взаимодействия компонентов катализатора представлена на рисунке 2. В присутствии кислоты HBF_3OH, образующейся по уравнению (У1), инициируется процесс протолиза связи Pd–C в нейтральном комплексе. Выделившийся ацетилацетон приводит к образованию HBF_4 по уравнению (У2), что продолжает дальнейший протолиз.

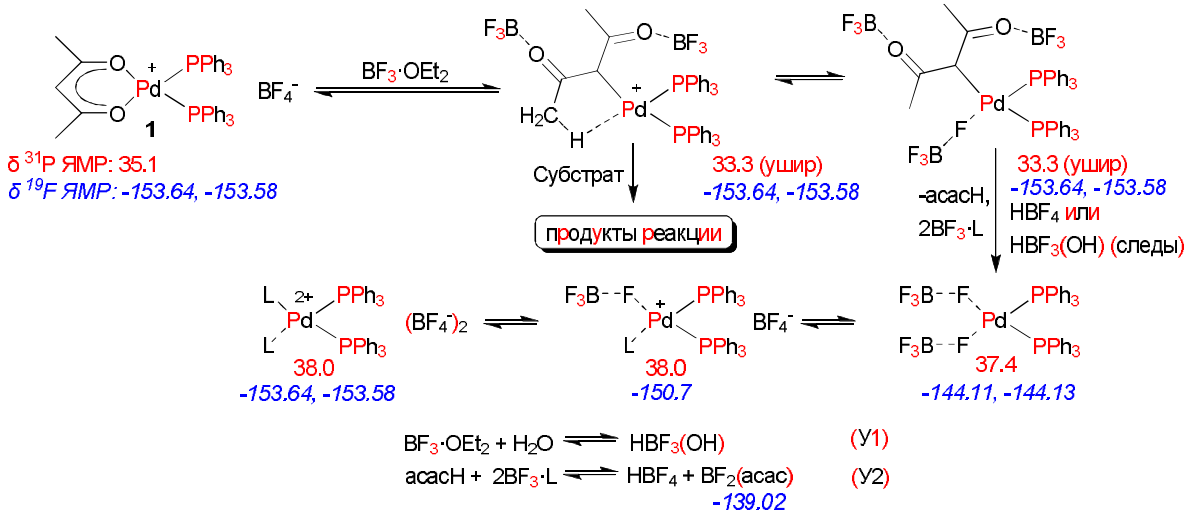


Рис. 2. Предполагаемый механизм активации ацетилацетонатной группы и образование $[Pd(PPh_3)_2][BF_4]_2$

На основании вышеприведенных данных можно предположить гидридный механизм протекания каталитических реакций превращения непредельных углеводородов в присутствии исследуемых систем. При этом образование дикатионных комплексов палладия позволяет выдвинуть гипотезу маршрута дезактивации катализатора.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 31 16-33-60115\15 мол_а_дк.

1. Suslov. D.S., Bykov M.V., Kuzmin A.V., Abramov P.A., Kravchenko O.V., Pakhomova M.V., Rokhin A.V., Ushakov I.A., Tkach V.S. Cationic acetylacetonate palladium complexes/boron trifluoride etherate catalyst systems for polymerization of 5-methoxycarbonylnorbornene // Catal. Commun. 2018., V. 106., P. 30–35.

ОСОБЕННОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПММА, ДОПИРОВАННОГО АНИЗОМЕТРИЧНЫМ КОМПЛЕКСОМ ТЕРБИЯ(III)

Р.И. Гайфуллина, Р.М. Зиятдинова, А.С. Крупин, А.А. Князев, Ю.Г. Галяметдинов

Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Россия

rafilyaildarovna2010@mail.ru

Координационные соединения лантаноидов хорошо зарекомендовали себя в качестве источников монохроматического света. Их использование в качестве компонентов различных светопреобразующих и светоизлучающих материалов является весьма многообещающим. Весьма перспективным является включение данных материалов в различные виды полимерных матриц, что обеспечивает химическую и термическую стабильность, механическую прочность и усиливает люминесцентные свойства комплексов лантанидов. Одним из наиболее распространенных полимеров для создания таких материалов является полиметилметакрилат (ПММА) благодаря хорошей светопропускающей способности, дешевизне и доступности.

Существенным недостатком большинства комплексов лантаноидов(III), препятствующим их использованию, является их низкая фотостабильность под действием длительного УФ-облучения. Однако применение мезогенных комплексов лантанидов(III), устойчивых к данному воздействию, открывает возможность создания пленок устойчивых к УФ-свету. Вследствие чего полученные материалы должны обеспечить оптимальную эффективность трансформации УФ-света.

В работе исследована возможность получения светотрансформирующих пленок на основе полимерной матрицы ПММА и мезогенного комплекса Tb(III) (см. рисунок 1), способного преобразовать УФ-излучение в видимое зеленое (см. рисунок 2).

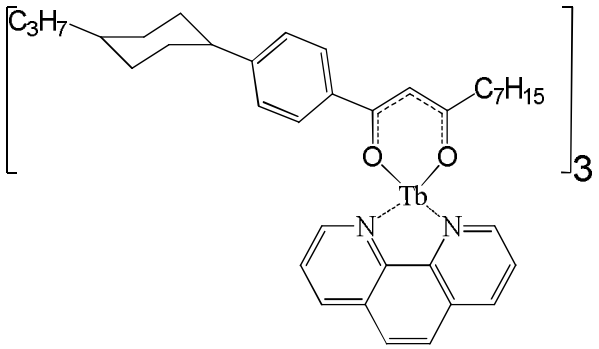


Рис. 1. Структурная формула
комплекса Tb(III)

Особенности строения мезогенного комплекса позволяют получать прозрачные высокоэффективные светопреобразующие пленки различной толщины при сравнительно малых концентрациях комплекса Tb(III) в ПММА методами полимеризации *in situ* и *spin coating* (напыления при вращении). При изучении спектров люминесценции пленок комплекса Tb(III) в ПММА было обнаружено более чем двукратное увеличение интенсивности люминесценции по сравнению с индивидуальным комплексом (см. рисунок 2). Полученные пленки могут найти применение в качестве светотрансформирующих материалов.

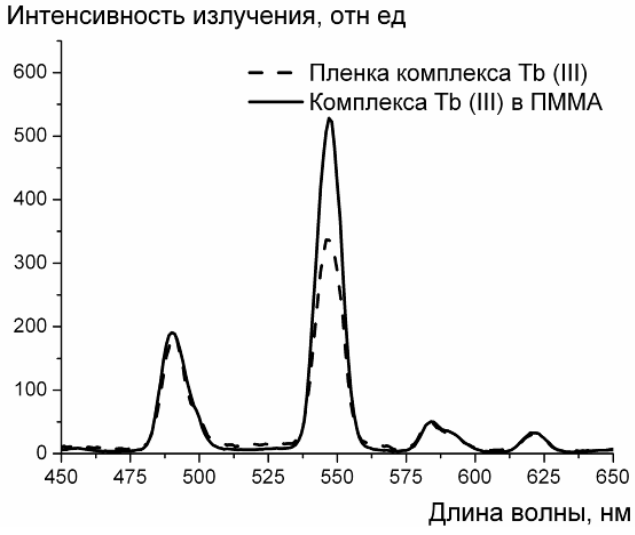


Рис. 2. Спектр излучения пленок
на основе комплекса Tb(III)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 18-33-00767 мол_а

СОПОСТАВЛЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ 1,3-ДИКЕТОННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НА ТЕТРАТИА- И КАЛИКС[4]АРЕНОВОЙ ПЛАТФОРМАХ

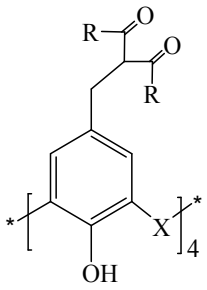
Г.Ш. Гимазетдинова[1], С.Н. Судакова[2], Р.Н. Нагимов[1], Д.В. Лапаев[3], П.С. Лантас[1], А.Э. Акжигитова[1], С.Н. Подъячев[2]

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

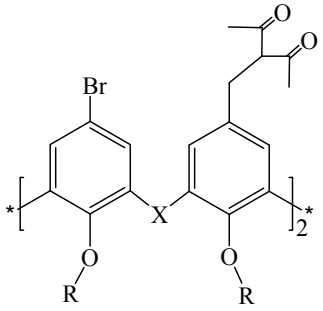
[2]Институт органической и физической химии им. А.Е Арбузова КазНЦ РАН, г. Казань, Россия

[3]Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН, г. Казань, Россия

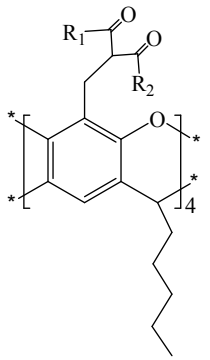
1,3-дикетоны являются одними из наиболее востребованных лигандов в координационной химии. Способность к образованию хелатных комплексов с ионами многих металлов является одним из наиболее практически важных свойств этих соединений. Благодаря «антенному эффекту» они также являются привлекательными кандидатами для сенсибилизации люминесценции лантанидов. Введение данных функциональных групп на каликс[n]ареновую платформу позволяет создавать на их основе новые соединения с уникальными свойствами.



R = CH_3 или t-Bu
X = CH_2 или S



R = H или Alk (C_3H_7,C_9H_{19})
X = CH_2 или S



R_1, R_2 = CH_3 или Ph

Проведено сравнительное исследование комплексообразующих и люминесцентных свойств новых бис- и тетра-1,3-дикетонов каликс[4]арена, тиакаликс[4]арена и каликс[4]резорцина с ионами Tb^{3+}, Eu^{3+}и Yb^{3+}.

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

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ ИОН МЕТАЛЛА(II)+АМИНОКИСЛОТА+ ГИДРОПЕРОКСИД+H_2O МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Г.С. Григорян

Ереванский государственный университет, г. Ереван, Армения

gevsgrig@ysu.am

С целью получения сравнительных данных и экспериментальных закономерностей продолжаются исследования межмолекулярных взаимодействий и комплексообразования между компонентами сложной системы ион двухвалентного металла первого переходного ряда (M(II))+аминокислота (Ac)+ гидропероксид (ROOH)+H_2O [1–3].

Ранее нами методом ЯМР было показано, что в бинарной системе Ac+H_2O ассоциация Ac с водой зависит от концентрации аминокислоты и протекает с образованием ассоциатов с водородной связью различных составов. Показано, что эти комплексы неспособны катализировать распад ROOH в тройной системе Ac+ROOH+H_2O, так как гидратные молекулы Ac не могут реагировать с молекулами ROOH из-за нехватки электронных пар у атома азота Ac, блокированных молекулами воды. При добавлении иона M(II) в систему Ac+ROOH+H_2O гидратные молекулы Ac быстро реагируют с M(II) с образованием комплексов и начинается каталитический распад ROOH [1–3]. Надо отметить, что гидраты M(II) в водной среде, в отличие от образующихся в органических средах сольватных комплексов [4], также не проявляют каталитической активности на распад ROOH. Это объясняется полным прочным блокированием водой свободных орбиталей иона M(II), по причине чего дальнейшее внедрение молекул ROOH в координационную сферу M^{2+} (с вытеснением молекул воды) фактически не происходит, поэтому гидратный комплекс металла не катализирует распад ROOH в тройной системе M(II)+ROOH+H_2O.

Для определения составов комплексов в изучаемой нами системе были применены методы электронной и ИК-спектроскопии. Электронные спектры поглощения водных

растворов регистрировались на спектрометре “SPECORD 50”, а ИК-спектры – на спектрометре “NICOLET NEXUS”.

Методами насыщения и изомолярных серий установлено, что в системе M(II)+Ac+H_2O образуются бинарные комплексы составов 1:1 и 1:2. Кинетически показано, что из образующихся комплексов каталитическую активность на распад ROOH проявляет только комплекс состава 1:1.

Методом ИК-спектроскопии растворов тяжелой воды (D_2O) показано, что добавление иона M(II) к системе Ac+D_2O приводит к возрастанию частоты антисимметричных валентных колебаний и одновременно к падению частоты симметричных колебаний группы $–COO^-$ аминокислоты, причем разность этих частот увеличивается в ряду Ni(II)<Cu(II)<Co(II). Эти данные указывают на то, что в нашей системе карбоксилат-анион становится более асимметричным. Это обусловлено сильным взаимодействием иона M(II) с атомом кислорода $–COO^-$ группы.

На основании полученных данных предложены структуры хелатных комплексов состава 1:1 и 1:2, где ион M(II) связан с карбоксилат-анионом через электростатическое взаимодействие, а с аминной группой – через координационную связь.

1. Григорян С.К., Петросян Г.Г., Григорян Г.С., Варданян Е.Я. Комплексообразование лизина с ионами металлов(II) и влияние комплексов на распад гидропероксида кумола в водной среде // Хим. журнал Армении. 2005., Т. 58., № 4., С. 12–20.

2. Григорян Г.С., Петросян Г.Г., Варданян Е.Я., Григорян С.К. Влияние никеля(II) на кинетику реакции гидропероксида кумола с метионином в водной среде // Вестник Инженерной Академии Армении. 2008., Т. 5., № 1., С. 130–136.

3. Григорян С.К., Арутюнян М.Г., Григорян Г.С. Изучение каталитической активности комплекса иона кобальта(II) с лейцином на распад гидропероксида кумола в водной среде // Хим. журнал Армении. 2013., Т. 66., № 2., С. 208–214.

4. Яблонский О.П., Беляев В.А., Виноградов А.Н. Ассоциация гидроперекисей углеводородов // Успехи химии. 1972., Т. 41., С. 1260–1276.

О СТРОЕНИИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ(II) И ЦИНКА(II) С L-ГИСТИДИНОМ

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

Расчет геометрии комплексных соединений меди(II) и цинка(II) методом DFT без и с учетом (в приближении PCM) влияния среды на строение изомеров молекулярной и монозаряженных форм L-гистидина.

Основные способы координации L-гистидина (амбидентатность) к иону меди(II) реализуются по схемам: с координацией по карбоксильной группе, по карбоксильной и аминогруппе (глицин-подобная координация) и координация по аминогруппе и имидазольной группировки (гистамин-подобная координация). Также возможна координация лиганда по трем донорным центрам.

Проведенное исследование показывает, что для молекулы гистидина в растворе возможна реализация сложных равновесий с участием гомо- и гетеролигандных комплексов с различными К.Ч. (5 и 6) с би- и тридентатной координацией лиганда, для комплексов с нейтральным лигандом предпочтительно К.Ч. 4.

Таким образом, реализация структур комплексов с различным составом и строением координационного полиэдра является прямым следствием амбидентатности тридентатной молекулы гистидина. Амбидентатность определяется не только условиями реакции комплексообразования, но и природой иона металла-комплексообразователя.

Проведенные расчеты для комплексного соединения цинка(II) показали, что возможна реализация структур с координационными числами 4, 5, 6. Теоретические исследования совпадают с экспериментальными данными РСА.

СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И DFT-РАСЧЕТЫ КОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА(I) С ЦЕФТРИАКСОНОМ И ЦЕФОПЕРАЗОНОМ

А.В. Демина[1], А.И. Петров[2,3], Г.В. Новикова[1]

[1]Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия
[2]Красноярский научный центр СО РАН, г. Красноярск, Россия
[3]Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия
galina-n@mail.ru

Цефтриаксон и цефоперазон относятся к полусинтетическим цефалоспоринам III поколения. Они применяются для лечения болезней, вызываемых грамотрицательными и грамположительными бактериями. При длительном использовании наступает привыкание организма к данным антибиотикам, поэтому разработка новых соединений на основе металлов может приводить к увеличению антибактериальных свойств. Серебро и его соединения обладают бактериостатическими свойствами. Цель работы – синтез, исследование спектральных характеристик и DFT-расчеты структур комплексов Ag(I) с цефоперазоном и цефтриаксоном.

Синтез соединений проводили в водной среде при соотношении M:L = 1:1. Соединения были охарактеризованы с помощью химического, термического, спектрофотометрического анализа, ИК-спектроскопии (ЦКП ИНиГ СФУ). По совокупности результатов анализов им был приписан состав $[AgCFPZ]\cdot xH_2O$ (где x = 1–2) и [Ag(NaCefTria)]. Квантовохимические расчеты были проведены в программном пакете GAMESS US 2017 R3 на кластере MVS-1000 M института вычислительного моделирования СО РАН (КНЦ СО РАН). Все расчеты выполнены на уровне DFT/PBE0/Def2-SVP.

Были расчитаны разные варианты способов координации антибиотиков к иону металла. При установлении способов координации цефоперазона к иону металла учитывали разное расположение фенольного цикла и 4-этил-2,3-диоксиперазин-1-ил-карбониламидного радикала относительно плоскости. В случае с цефтриаксоном учитывалось разное расположение

аминотиазольного цикла и триазинового цикла. Данные по способам координации лиганда и энергиям представлены в таблице 1.

Таблица 1

Изомеры [AgCFPZ]·xH_2O и [Ag(NaCefTria)] и энергии (кДж/моль)

Тип координации	Энергия	
	[AgCefTria]	[AgCFPZ]
O(COO^-)-O(β-lactam)	-3160,0004607	-3001,9999390
O-O(COO^-)	-3160,0008245	-3001,9983909
O(COO^-)-S(C-S-C)	-3159,9951129	-
O(COO^-)-S(C-S-C)-S(amodoiazol)	-3160,0176647	-
O(COO^-)-O(β-lactam)-S(C-S-C)	-3160,0004730	-3001,9965944
O(COO^-)-O(amid)-S(C-S-C)	-3160,0217452	-3002,0184093
O(COO^-)-NH_2	-3160,0252281	-
O(COO^-)-O(triazine)-N(aminothiazole)	-3160,0521211	-

Данные таблицы 1 указывают на образование наиболее выгодного по энергии изомера при координации цефоперазона к иону серебра через атомы кислорода карбоксильной и амидной группы и атом серы сульфанила. Согласно данным таблицы 1, наиболее выгодным по энергии изомером для [AgCefTria] является изомер, в котором цефтриаксон координирует через кислороды группы COO^- и триазинового цикла и атом азота аминотиазольного цикла. Наиболее выгодные изомеры представлены на рисунках 1 и 2.

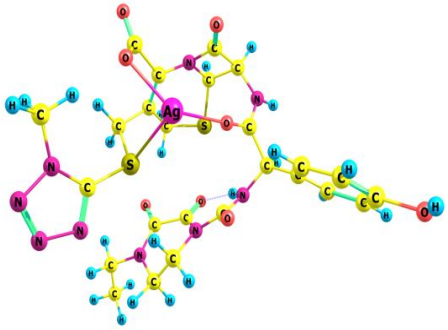


Рис. 1. Изомер [AgCFPZ]

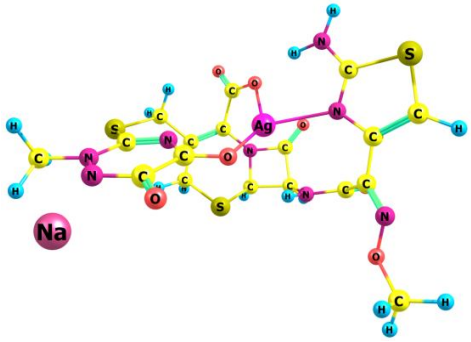


Рис. 2. Изомер [Ag(NaCefTria)]

СИНТЕЗ НОВЫХ ГЕТЕРОАТОМНЫХ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ 2-АМИНО-3-ЦИАНО-4Н-ХРОМЕНОВ

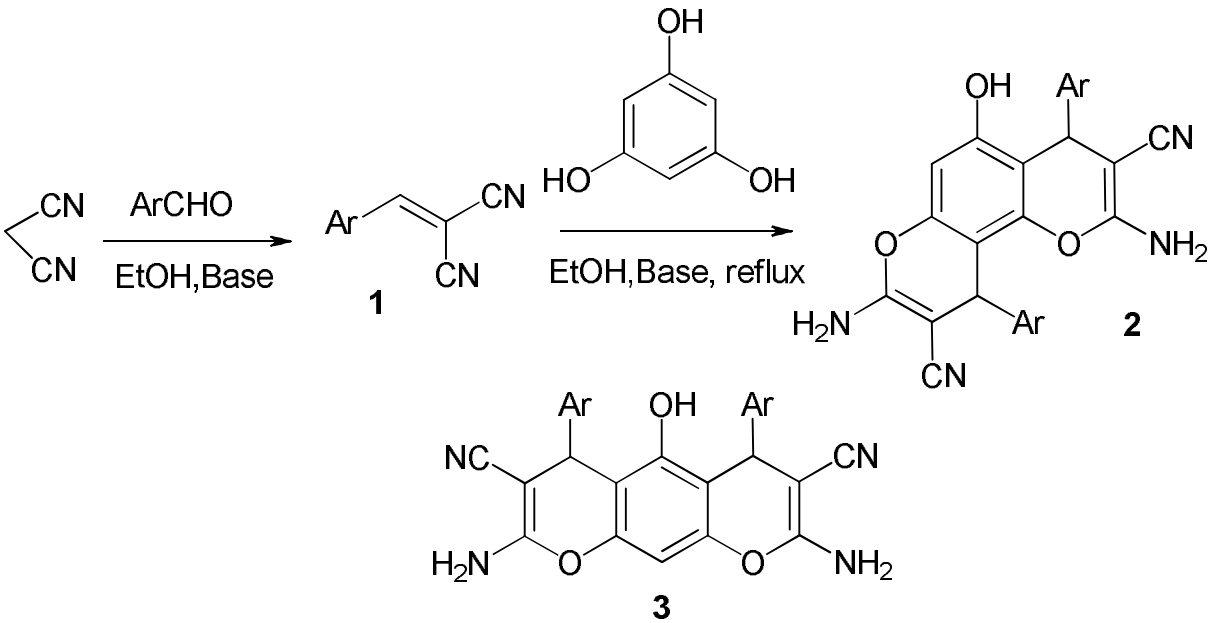
И.В. Диденко, В.В. Доценко

Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

Air23.93@gmail.com

Производные 2-амино-3-циано-4Н-хроменов могут выступать в роли полигетероатомных лигандов в реакциях комплексообразования с участием катионов различных металлов. В связи с этим нами была предпринята попытка получить серию новых соединений аминохроменового ряда.

Было установлено, что продукт реакции малонодинитрила и ароматического альдегида (продукт реакции Кневенагеля **1**) легко конденсируется с активными фенолами, такими как флороглюцин, с образованием 2,8-диамино-4,10-диарил-4Н,10Н-пирано[2,3-f]хромен-3,9-карбонитрилов **2** ангулярного строения. Продукт линейного строения **3** не образуется, что было доказано с привлечением комплекса спектральных методов, включая результаты 2D ЯМР.



ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ КОМПЛЕКСОВ Tb(III) С СОПОЛИМЕРНЫМИ β-ДИКЕТОНАМИ

П.Г. Дога[1], С.Б. Мешкова[1], О.В. Шевченко[2], В.Ю. Коваленко[2]

[1]Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, г. Одесса, Украина

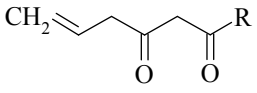
[2]Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, г. Одесса, Украина.

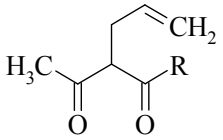
Paveldoga@rambler.ru

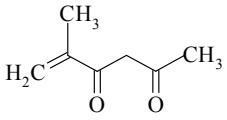
β-Дикетоны (βd) – один из самых известных классов комплексообразователей, соединения Ln^{3+} с которыми длительное время используются в качестве преобразователей световой энергии, лазерных и других материалов, для высокочувствительного люминесцентного определения Ln^{3+} в разнообразных объектах.

Целью работы являлось исследование влияния на люминесценцию комплексов Tb(III) с сополимерными βd природы полимерной матрицы, структуры непредельного βd и соотношения βd:виниловый мономер (стирол, метилметакрилат).

Для синтеза сополимеров (СП) со стиролом (Ст) и метилметакрилатом (ММА) использованы винил-βd линейного (а) и разветвленного (б) строения, а также 5-метил-5-гексен-2,4-дион (в). При этом объемные соотношения винил-βd : виниловый мономер (Ст, ММА) составляли 1:1, 1:2, 1:5 и 1:10.

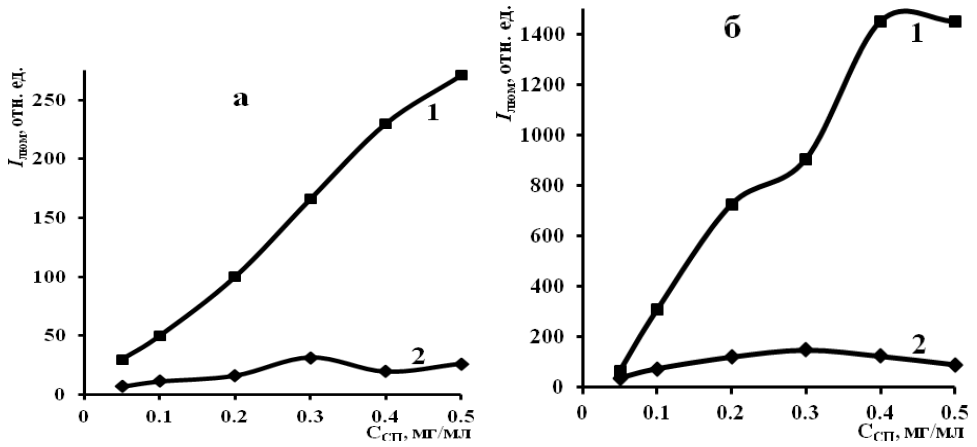
а)  где R: $–CF_3$ [1,1,1-трифтор-7-октен-2,4-дион], $–C_6H_5$ [1-фенил-6-гептен-1,3-дион]

б)  где R: $–CF_3$ [3-аллил-1,1,1-трифтор-пентан-2,4-дион], $–C_6H_5$ [2-аллил-1-фенилбутан-1,3-дион]

в)  5-метил-5-гексен-2,4-дион (МГД)

Независимо от структуры βd (линейный, разветвленный) при одинаковом соотношении β-дикетон:мономер (1:5)

интенсивность люминесценции ($I_{люм}$) комплексов Tb(III) с СП на основе ПММА намного выше, чем с полистиролом (ПСт) (см. рисунок). Объяснением этому может быть дополнительная, помимо β-дикетона СП, координация центрального иона с атомами кислорода карбонильных групп ПММА.



Зависимость от количества сополимера в растворе $I_{люм}$ комплексов Tb(III) с сополимерами ПММА – 1 и ПСт – 2, включающими линейный (R = $–CF_3$) (а) или разветвленный (R = $–C_6H_5$) (б) заместители βd при соотношении βd:мономер = 1:5 ($C_{Tb} = 1 \cdot 10^{-4}$ М; условия регистрации люминесценции одинаковые)

При сравнении значений $I_{люм}$ комплексов Tb(III) с СП разного строения (а, б), но с одинаковым соотношением βd:Ст (ПММА) = 1:5 люминесценция выше в случае βd разветвленного строения (б), в меньшей степени оказывающего пространственные препятствия для координации иона Ln^{3+} с СП.

В комплексах Tb(III) с сополимерами βd:ПСт при разном соотношении компонентов наблюдается увеличение люминесценции по мере снижения доли β-дикетона от 1:1 до 1:10, т.е. с более редким расположением βd в цепи СП, способствующим координации иона Ln(III) с 2 или 3 молекулами лиганда. Наличие в βd циклического заместителя $–C_6H_5$ (фотоантены) обусловливает более высокую $I_{люм}$ комплексов Tb(III), чем фторированного $–CF_3$. При этом люминесценция Tb(III) с сополимерами на основе ПММА в 3–4 раза выше, чем с аналогичными сополимерами на основе полистирола.

MOLECULAR CRYSTALS Rb_2TeX_6 (X = Cl, Br, I): ELECTRONIC STRUCTURE AND X-RAY PHOTOELECTRON SPECTRA

A.A. Dotsenko
Far eastern federal university, Vladivostok, Russia
dotsenko.aa@dvfu.ru

It is new study of perovskite-derivative crystals, whose luminescent, thermochromic, optical and dielectric properties provide opportunities for their wide practical application. This work presents the results of an investigation of the electronic structure and the orbital nature of crystals with the A_2BX_6 formula (A = Rb; B = Te, X = Cl, Br, I) (figure 1). The electronic structure of crystals was determined by the method of X-ray photoelectron spectroscopy and quantum-chemical modeling within the framework of the DFT and MCSCF in comparison with X-ray diffraction data.

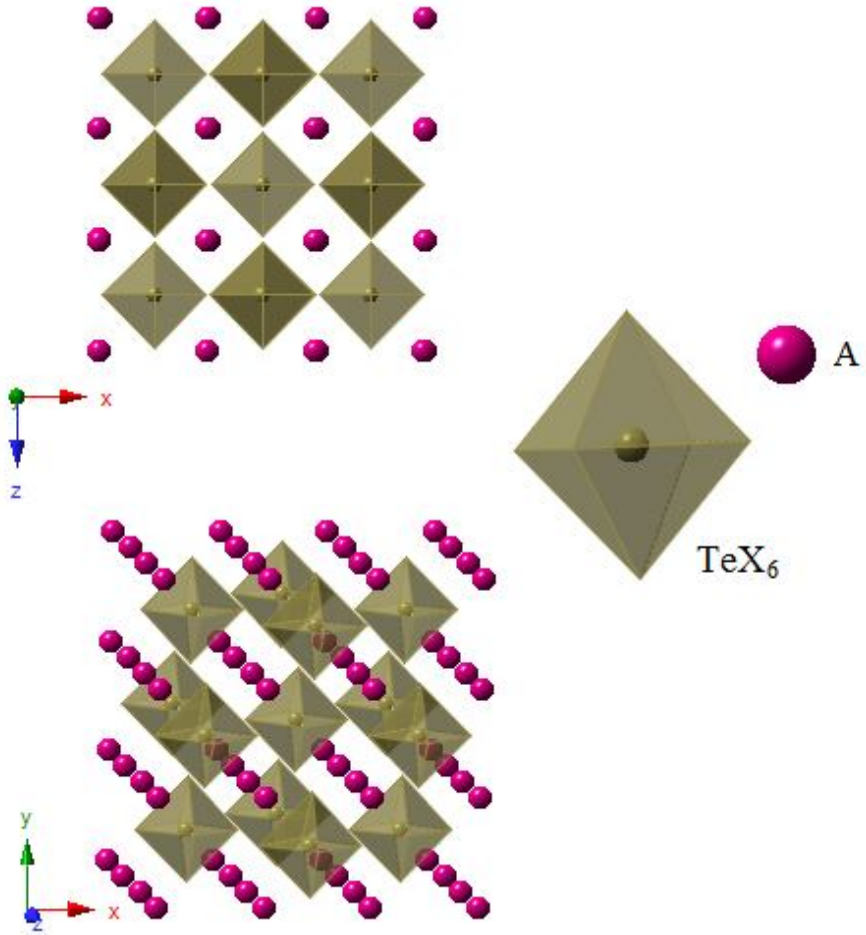


Fig. 1. Structure of Rb_2TeX_6 (X = Cl, Br, I)

X-ray photoelectron spectra (figure 2) were obtained using an Omicron ultrahigh-vacuum photoelectron spectrometer. An X-ray tube with a magnesium anode (MgKα – 1253,6 eV) was used as a source of radiation. The chamber pressure during the experiment did not exceed 9×10^{-9} mbar. The value of the emission current was I = 13 mA and the anode voltage – U = 10 kV. Sections of the spectra of the characteristic levels of the atoms O1s, C1s, N1s, Cl2p, Br3p were recorded at the transmission energy of the analyzer of 20 eV.

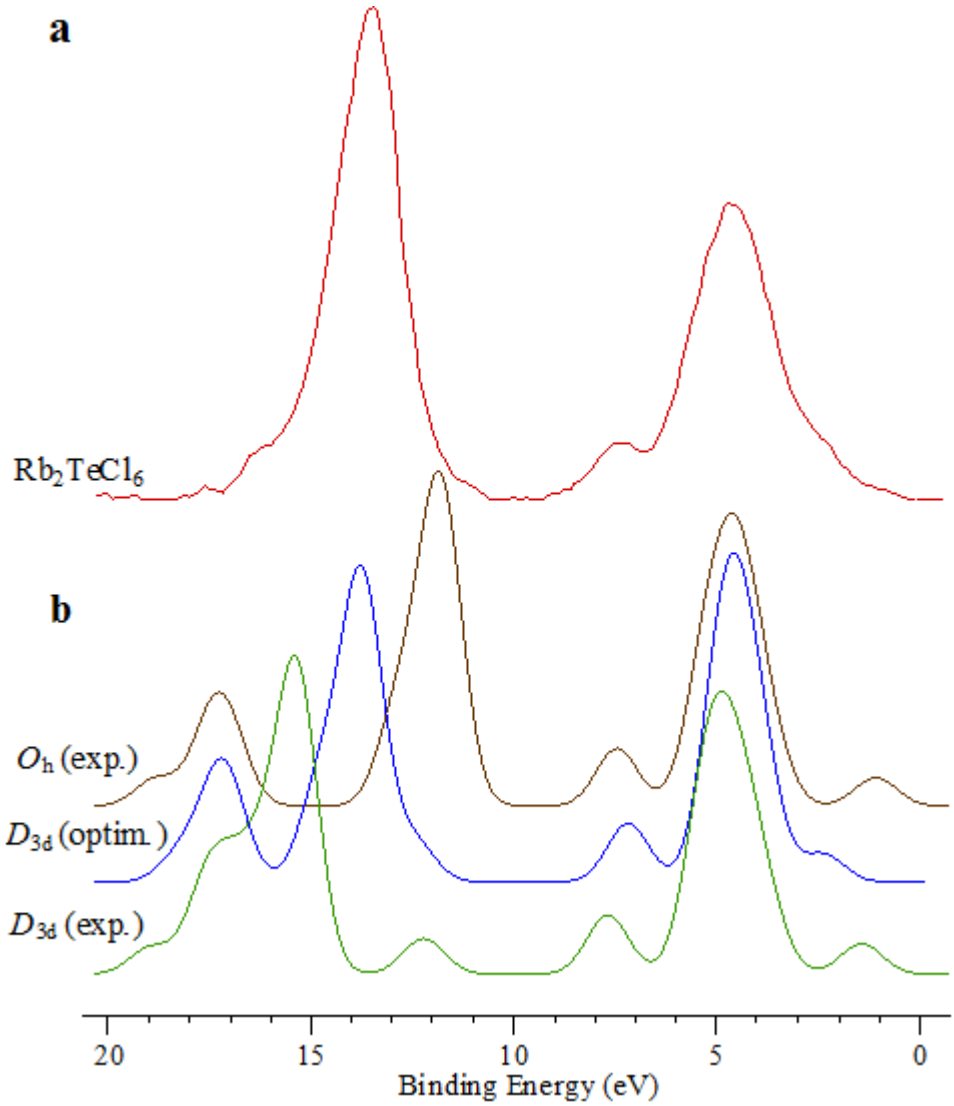


Fig. 2. The valence-band XPS spectra (VBXPS) of (a) Rb_2TeCl_6 and (b) theoretical spectra

The project was carried out as part of the State assignment № 3.2168.2017/ПЧ of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation.

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИЯДЕРНЫХ (ПСЕВДО)МАКРОБИЦИКЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ФТАЛОЦИАНИНА

С.В. Дудкин[1], А.С. Белов[1], С.А. Савкина[1], Г.Е. Зелинский[1], А.С. Чуприн[1], Е.Г. Лебедь[1], Я.З. Волошин[1,2]

[1]Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия

[2]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия

sdudkin@ineos.ac.ru

Макробициклические комплексы с инкапсулированным ионом металла (клатрохелаты) и их псевдомакробициклические аналоги являются представителями класса координационных соединений с необычными химическими, физическими и спектральными свойствами [1].

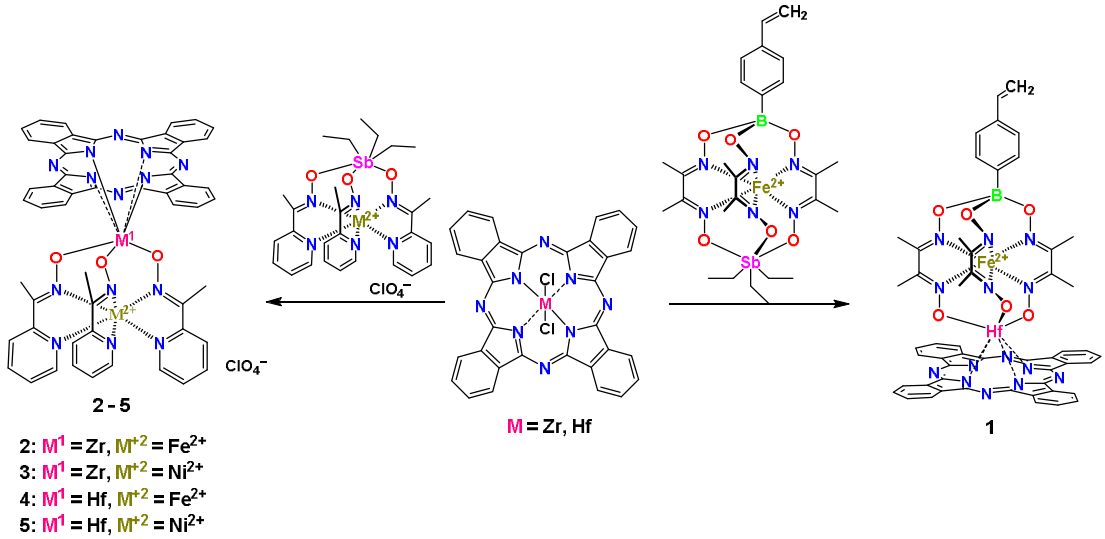


Схема 1

Гибридный биядерный комплекс железа(II) **1** со сшивающим гафний(IV) фталоцианинатным фрагментом был получен по схеме 1 переметаллированием триэтилсурьмяного предшественника под действием фталоцианина гафния(IV), как кислоты Льюиса [2].

Псевдоклатрохелатные биядерные комплексы железа(II) (**2** и **4**) и никеля(II) (**3** и **5**) были получены с высокими выходами с использованием аналогичного синтетического подхода (Схема 1) [3].

Состав и строение новых биядерных гибридных комплексов установлены на основании данных элементного анализа, ЭСП, ИК, полиядерной ЯМР-спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии, а также методом РСА; были также изучены редокс- и физико-химические свойства полученных новых соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-03-00368).

1. Voloshin Y., Belaya I., Krämer R. Cage metal complexes: clathrochelates revisited. Springer. 2017., 467 p.

2. Zelinskii G.E., Dudkin S.V., Chuprin A.S., Pavlov A.A., Vologzhanina A.V., Lebed G.E., Zubavichus Ya.V., Voloshin Ya.Z. Synthesis, X-ray structure and reactivity of the vinyl-terminated iron(II) clathrochelate precursors and their cage derivatives with non-equivalent capping groups // Inorg. Chim. Acta. 2017., V. 463., P. 29–35.

3. Dudkin S.V., Belov, A.S., Nelyubina Yu.V., Savchuk A.V., Pavlov A.A., Novikov V.V., Voloshin Y.Z. Synthesis, X-ray structure and electrochemical properties of hybrid binuclear metallophthalocyaninate-capped tris-pyridineoximate // New. J. Chem. 2017., V. 41., P. 3251–3259.

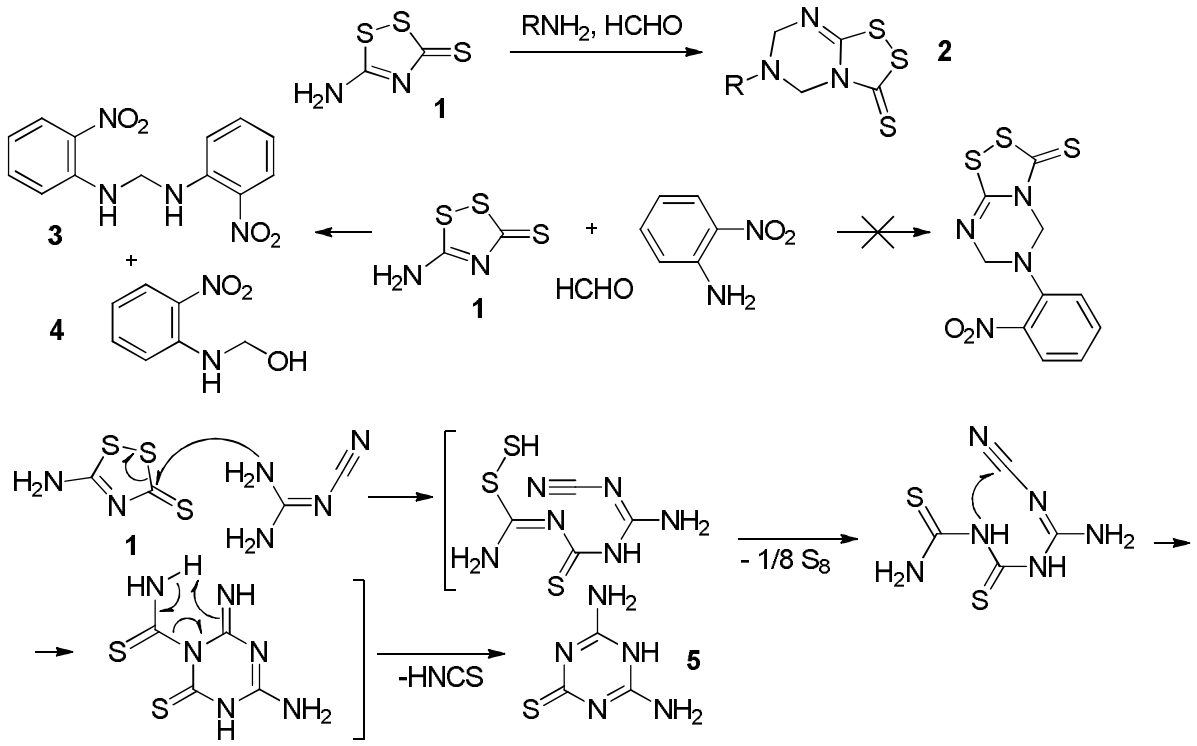
СИНТЕЗ НОВЫХ МОНОДЕНТАТНЫХ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ КСАНТАНОВОГО ВОДОРОДА

Т.Ю. Евмещенко, В.В. Доценко

Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

evmeshenko.tania@yandex.ru

Ксантановый водород **1** (КВ) является первым органическим соединением, полученным Фридрихом Вёлером из неорганических исходных реагентов (HCl и тиоцианата ртути). КВ и его производные находят достаточно широкое применение, одно из которых – способность к комплексообразованию. Нами были синтезированы новые производные КВ, которые могут быть применимы в качестве моно- и бидентатных лигандов. В условиях реакции Манниха в слабоосновной среде КВ превращается в производные [1,2,4]дитиазоло-*симм*-триазина **2**. В случае 2-нитроанилина получена смесь соединений **3** и **4**. При кипячении смеси КВ с дициандиамидом образуется соединение, идентифицированное как тиоаммелин **5**. Строение соединений подтверждено комплексом аналитических данных (ИК, ВЭЖХ-МС, ЯМР).



СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ(II) 2-ГИДРОКСИ-5-НИТРОТИОФЕНОЛОМ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ДИАМИНАМИ

А.З. Залов, З.Г. Аскерова, Г.С. Сульейманова, Н.А. Новрузова
Азербайджанский государственный педагогический университет, г. Баку, Азербайджан
Zalov1966@mail.ru

Способность α,α‘-дипиридила (ДП) и 1,10-фенантролина (Фен) образовывать комплексные соединения с различными металлами широко используется во многих областях химии и технологии. Сильные лигандные поля и образование обратных π-связей с металлами способствуют высокой термической и термодинамической устойчивости комплексов Fe, Cu, Ni и других металлов, а наличие системы сопряженных связей в молекулах Фен и ДП обуславливает глубокую окраску комплексных соединений, что позволяет использовать их в фотометрическом анализе.

Ni(II) образует с 2-гидрокси-5-нитротиофенолом (ГНТФ) и гетероциклическими диаминами (ГД) разнолигандные соединения (РЛК).

ГНТФ иследованы физико-химическими методами: ИК(KBr) – 3455 $см^{-1}$ ν(OH), 2564 $см^{-1}$ ν(SH); ЯМР (300,18 МГц, C_6D_6) – ^{1}H ЯМР δ 5,61 (s, 1H- OH), δ 3,34 (s, 1H- 1SH), δ 6,86 (s, 1H Ar–H), δ 7,17 (s, 2H Ar–H).

Образование РЛК никеля с ГНТФ и ГД протекает при pH 5,5–6,5. Возрастание степени экстракции в интервале pH 5–7 можно объяснить увеличением концентрации свободного ГД. Уменьшение экстракции при pH≥7, по-видимому, связано с увеличением гидролиза никеля в водном растворе. В оптимальных условиях при однократной экстракции хлороформом извлекается 98,1% никеля(II) в виде РЛК.

Для образования и экстракции комплекса никеля с ГНТФ и ГД необходимы следующие концентрации растворов: $6{,}7\times10^{-4}$ М ДГТФ и 6×10^{-4} М ГД. Максимумы в спектрах светопоглощения комплексов Ni(II)-ГНТФ-Фен и Ni(II)-ГНТФ-ДП находятся при 468 нм ($\varepsilon = 2{,}9\times10^4$) и 480 нм ($\varepsilon = 3{,}6\times10^4$) соответственно. Равновесие при экстракции

РЛК устанавливается в течение 3 мин. Экстракты устойчивы более 10 суток. Увеличение объема водной фазы до 100 мл не влияет на светопоглощение экстрактов. Молярные соотношение компонентов (Ni(II):ГНТФ:ГД = 1:2:2) в молекулах комплексов, устанавливали методами прямой линии, сдвига равновесия и относительного выхода. Комплексообразующим ионом является Ni^{2+}.

Синтезирован и исследован методами химического анализа, термогравиметрии и ИК-спектроскопии комплекс Ni(II) с ГНТФ и Фен. Исчезновение ярко выраженной полосы при 2580 $см^{-1}$, наблюдаемое в спектре ГНТФ и появление в спектрах комплекса Ni(II)-ГНТФ-Фен полос поглощения, смещенных в сторону меньших частот, означает, что SH-группа участвует в образовании комплекса. Ярко выраженная полоса валентных колебаний OH-группы в области 3200–3600 $см^{-1}$ с максимумом при 3460 $см^{-1}$ смещается в область меньших волновых чисел до 3050–3140 $см^{-1}$ с одновременным уменьшением интенсивности, что свидетельствует об участии этой группы в образовании координационной связи. Обнаружение полос поглощения при 1390 $см^{-1}$ указывает на наличие координированного Фен. Термогравиметрическое исследование комплекса показало, что термическое разложение комплекса протекает в три стадии: при 70–120 ºС улетучивается вода, при 355–539 ºС разлагается ГНТФ, а при 650–650 ºС – Фен. Конечным продуктом термолиза комплекса является NiO.

Соблюдение закона Бера наблюдается в интервале концентрации никеля 0,2–18 мкг/мл. Установлено, что с ГНТФ окрашенные комплексы образуют также ионы V(IV), Cu(II), Mo(VI), Fe(II), Pt(II), Pd(II), Ti(IV) и Co(II). Избирательность определения существенно увеличивается в присутствии маскирующих реагентов или же при изменении pH среды. Разработаны экстракционно-спектрофотометрические методики определения никеля в сталях.

1. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир. 1975., 286 с.

2. Булатов М.И., Калинкин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия. 1986., 432 с.

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА(VI) В ВОДАХ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ВЫКАЧИВАНИИ НЕФТИ

А.З. Залов[1], Н.С. Гасанова[2], Н.А. Вердизаде[1],
[1]Азербайджанский государственный педагогический университет, г. Баку, Азербайджан
[2]Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, г. Баку, Азербайджан
Zalov1966@mail.ru

Хром – достаточно токсичный микроэлемент в больших количествах. Он содержится в каждой клетке человеческого организма и является веществом, необходимым для успешного протекания многих биологических процессов. Особенно велико его значение в метаболизме углеводов, регуляции уровня глюкозы в крови и сохранении хорошего состояния клеток организма. В организме здорового человека содержится порядка 6 мг хрома, который по большей части концентрируется в печени, почках, щитовидной железе, кишечнике, легких, костной и хрящевой тканях, волосах.

В целях поиска эффективных органических реагентов для определения хрома по известной методике синтезированы 2-гидрокси-5-галогентиофенолы (ГГТФ) 2-гидрокси-5-хлортиофенол (ГХТФ), 2-гидрокси-5-бромтиофенол (ГБТФ), впервые изучены их некоторые физико-химические свойства. ГГТФ представляют собой двухосновную слабую кислоту и в зависимости от pH среды могут сушествовать в молекулярной и анионной формах. Полученные реагенты идентифицированы методами элементного анализа, газожидкостной хроматографии, ИК- и ЯМР-спектроскопии:

ГХТФ: ИК – 3460 $см^{-1}$ ν (OH), 2570$см^{-1}$ ν(SH); ^{1}H ЯМР – δ 5,70 (s, 1H-OH), δ 3,40 (s, 1H-SH), δ 7,05 (s, 2H Ar-H), δ 6,25 (s, 2H Ar-H).

ГБТФ: ИК – 3458 $см^{-1}$ ν(OH), 2568 $см^{-1}$ ν(SH); ^{1}H ЯМР – δ 5,60 (s, 1H-OH), δ 3,35 (s, 1H-1SH), δ 6,85(s, 1H Ar-H), δ 7,15(s, 2H Ar-H).

Физико-химическими методами исследованы разнолигандные комплексы (РЛК) ионов хрома с ГГТФ и анилином (Ан). Было

установлено, что спектрофотометрические характеристики и интервал $pH_{опт}$ экстракции РЛК Cr(VI) и Cr(III) практически одинаковы. Идентичность спектров дает основание заключить, что при взаимодействии с ГГТФ Cr(VI) восстанавливается до Cr^{3+} и в обоих случаях образуется одно и то же соединение Cr^{3+}.

Выход комплексов максимален при концентрации $8 \cdot 10^{-4}$ моль/л ГГТФ и $6 \cdot 10^{-4}$ моль/л Ан. Наилучшими экстрагентами оказались $CHCl_3$ и $C_2H_4Cl_2$. При однократной экстракции хлороформом извлекается 97–98% хрома в виде РЛК. Комплексы образуются и экстрагируются в кислой среде (pH 1,2–6,7). Комплексы обладают высокими значениями молярных коэффициентов светопоглощения $(3,1–3,7) \times 10^4$. Окрашенные хлороформные экстракты РЛК максимально поглощают при 450–468 нм. Близкие значения максимумов светопоглощения позволяют сделать вывод о том, что образующиеся соединения являются ионными ассоциатами, у которых внешнесферный лиганд влияет на свойства внутрисферного комплекса, обусловленные электростатическим взаимодействием, возможностью образования водородных связей. В присутствии Ан резко увеличивается молярный коэффициент поглощения комплекса, батохромно сдвигается полоса поглощения, pH комплексообразования смещается в более кислую область.

Стехиометрические коэффициенты реакции устанавливали методами прямой линии Асмуса, относительного выхода и сдвига равновесия (Cr(III):ГГТФ:Ан = 1:3:3). ИК-спектроскопическими исследованиями установлено, что ионы хрома связаны с молекулами ГГТФ посредством атома серы SH-группы и дополнительно координированы атомом кислорода OH-группы. Полученные данные хорошо согласуются с результатами, полученными при ИК-спектроскопических исследованиях.

Реакции Cr(III) с ГГТФ в присутствии Ан обладают сравнительно низкими пределами обнаружения и количественного определения. Мешающее влияние ряда посторонних ионов устраняли применением экстракции, изменением pH среды или же с помощью маскирующих реагентов. Результаты исследования равновесий комплексообразования и экстракции использованы для разработки методик определения хрома в водах, полученных при выкачивании нефти ($\overline{X}$ = 0,84±0,012 мкг/мл, S_r = 0,031).

СПЕКТРОКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(II, III)

А.З. Залов, Х.Г. Микаилова, Г.В. Бабаева, Р.К. Мамедова, А.Д. Астанова

Азербайджанский государственный педагогический университет, г. Баку, Азербайджан

Zalov1966@mail.ru

Нами исследованы разнолигандные комплексы (РЛК) железа (II, III) с гидрокситиофенолами (ГТФ): 2-гидрокси-5-нитротиофенол (ГНТФ) и 2-гидрокси-5-аминтиофенол (ГАТФ) и гетероциклическими диаминами (ДА) (1,10-фенантролин (Фен), 2,2`-дипиридил (Дип) и 4,7-дифенил-1,10-фенантролин (Бфен)).

Опыты показали, что РЛК, образующиеся с исходными растворами Fe(II) и Fe(III), ведут себя при экстракции совершенно аналогично: спектры поглощения и интервал pH оптимальной экстракции практически одинаковы. Это дает основание заключить, что железо(III) восстанавливается гидрокситиофенолами и в обоих случаях образуется одно и то же соединение: железо(II).

ГТФ синтезированы по известной методике и охарактеризованы физико-химическими методами: ИК- и ЯМР-спектроскопии:

ГНТФ: ИК (KBr) – 3470 $см^{-1}$ ν(OH), 2580 $см^{-1}$ ν(SH);

^{1}H ЯМР (300,18 МГц, C_6D_6) – δ 5,48 (s, 1H – OH), δ 3,47 (s, 2H – 2SH), δ 7,28 (s, 2H – Ar-H), δ 6,95 (s, 1H – Ar-H)

ГАТФ: ИК (KBr) – 3460 $см^{-1}$ ν(OH), 2570 $см^{-1}$ ν(SH);

^{1}H ЯМР (300,18 МГц, C_6D_6) – δ 5,24 (s, 1H – OH), δ 3,38 (s, 2H – 2SH), δ 7,11 (s, 2H – Ar–H), δ 2,38 (s, 3H – CH_3)

Для экстракции РЛК испытаны неводные растворители:$CHCl_3$, $C_2H_4Cl_2$, CCl_4,C_6H_5Cl, $C_6H_5CH_3$, C_6H_6. При однократной экстракции хлороформом извлекается 97,8–98,6% железа в виде РЛК. Максимум экстракции РЛК расположен в области pH 5,2–7,5. Выход РЛК максимален при концентрации 8×10^{-4} моль/л ГТФ и 6×10^{-4}моль/л – Ам. Экстракты РЛК подчиняются закону Бера при концентрациях 0,05–2,4 мкг/мл. РЛК устойчивы в водных и органических растворителях и не разлагаются в течение трех суток, а после

экстракции – больше месяца. Степень извлечения в виде РЛК 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. Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании наблюдается при 552–586 нм ($\varepsilon = (3{,}08 – 4{,}4)\times10^4$).

Стехиометрию исследуемых РЛК устанавливали методами сдвига равновесия и относительного выхода. В составе РЛК на один моль металла приходятся по два моля ДФ и Ам. Произведенные расчеты показали, что РЛК в органической фазе не полимеризуются и находятся в мономерной форме ($\gamma = 1{,}02–1{,}08$).

Исчезновение ярко выраженной полосы при 2580 $см^{-1}$, наблюдаемое в спектре ГТФ и появление в спектрах комплекса Fe(II)-ГТФ-Фен полос поглощения, смещенных в сторону меньших частот, означает, что SH-группа участвует в образовании комплекса. Исчезновение ярко выраженной полосы поглощения в области 3200–3600 $см^{-1}$ с максимумом при 3460 $см^{-1}$, наблюдаемое в спектре ГТФ, говорит о том, что ОН-группа участвует в образовании комплекса. Обнаружение полос поглощения при 1390 $см^{-1}$ указывает на наличие координированного Фен.

Термогравиметрическое исследование комплекса показало, что комплекс термически стабилен до 382 ^oC. Термическое разложение комплекса протекает в две отдельные стадии: при 405–530^oC разлагается Фен, а при 440–690 ^oC – ГНТФ. Конечным продуктом термолиза комплекса является Fe_2O_3.

Определению железа не мешают ионы щелочных, щелочноземельных элементов и РЗЭ, а также Al(III), Ga(III), Tl(III), Pb(II), Ti(IV), Nb(V) и Ta(V). Мешающее влияние Zn(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II) и Ag(I) устраняли осаждением Fe(III) аммиаком.

Разработанная методика применена для определения железа в почвах взятых из прикаспийской зоны (глубина разреза 10–20 см, $n = 3$, $p = 0{,}95$) (найдено: $X_{ср} = 2{,}607\pm0{,}57$) ($S_r = 0{,}06$); мясе ($n = 6$; $p = 0{,}95$) (найдено: $(1{,}8710\pm0{,}01)\times10^{-2}$), введено: 0,001, найдено: $(1{,}18720\pm0{,}02)\times10^{-1}$, ($S_r = 0{,}013$); и природных водах (установлено, что содержание железа в природной воде составляет 0,140 мкг/мл ($S_r = 0{,}013$)).

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ КОБАЛЬТА(II) С 2-ГИДРОКСИ-5-НИТРОТИОФЕНОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ ГИДРОФОБНЫХ АМИНОВ

Ш.А. Ибрагимова
Бакинский государственный университет, г. Баку, Азербайджан
Zalov1966@mail.ru

Для фотометрического определения кобальта(II) пригодны хелатообразующие реагенты, относящиеся к разным классам соединений и содержащие в качестве донорных атомов N, O или S. Согласно гипотезе аналогий, реакции с реагентами типа R-SH возможны для ионов элементов, образующих малорастворимые в воде сульфиды. Представляло интерес исследование взаимодействия кобальта с 2-гидрокси-5-нитротиофенолом (ГНТФ) в присутствии гидрофобных аминов (Ам). Из Ам использованы дифениламин и трифениламин. ГНТФ иследованы физико-химическими методами:

ИК (KBr) – 3455 $см^{-1}$ ν(OH), 2564 $см^{-1}$ ν(SH);

ЯМР (300,18 МГц, C_6D_6) – ^{1}H ЯМР δ 5,61 (s, 1H – OH), δ 3,34 (s, 1H – 1SH), δ 6,86 (s, 1H – Ar–H), δ 7,17 (s, 2H – Ar-H).

Для экстракции разнолигандных комплексов (РЛК) использованы неводные растворители. Экстрагируемость комплексов оценивали коэффициентом распределения и степенью экстракции. При однократной экстракции хлороформом извлекается 97,8–98,4% кобальта в виде РЛК. При экстракции комплексов кобальта с ГНТФ молекулы хлороформа не входят в состав экстрагирующихся комплексов; сольватное число, характеризующееся значением тангенса угла наклона в данном случае равно нулю.

Оптимальный интервал кислотности, при котором оптическая плотность максимальна и постоянна, находится при pH 4,3–7,5. Оптимальным условием образования и экстракции этих соединений является концентрация $(0,8–1,0)\times10^{-3}$ М – ГНТФ и $(1,0–1,2)\times10^{-3}$ М – Ам. РЛК 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 образовании РЛК наблюдается при 542–565 нм, молярные коэффициенты поглощения составляют $(4,1–4,3)\times10^4$. Молярное соотношение компонентов (Co(II):ГНТФ:Ам = 1:2:2) в молекулах комплексов, устанавливали методами прямой линии, сдвига равновесия и относительного выхода. Комплексообразующей формой кобальта является Co^{2+}. Состав РЛК можно представить формулой $(АмН)_2[Co(ГНТФ)_2]$.

В ИК-спектрах комплекса исчезновение ярко выраженной полосы при 2564 $см^{-1}$, наблюдаемое в спектре ГНТФ, говорит о том, что SH-группа участвует в образовании комплекса. Наблюдаемое уменьшение интенсивности полосы поглощения в области 3200–3600 $см^{-1}$ с максимумом при 3455 $см^{-1}$ и появление широкой полосы в области 3050–3160 $см^{-1}$ показывает, что ОН-группа принимает участие в образовании координационной связи в ионизированном состоянии. Обнаружение полос поглощения при 1370 $см^{-1}$ указывает на наличие протонированного Ам.

Произведенные расчеты показали, что РЛК в органической фазе не полимеризуются и находятся в мономерной форме (γ = 0,94–1,07). Механизм образования РЛК можно представить следующим образом: ГНТФ при pH 2,3–6,5 образует нерастворимое в хлороформе соединение при избытке ионов кобальта. В такую систему добавляют Ам, моментально образуется растворимое в хлороформе интенсивно окрашенное соединение.

Установлено, что большие количества щелочных, щелочноземельных элементов, РЗЭ, F^-, Cl^-, Br^-, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, NO_2^-, NO_3^- и $C_2O_4^{2-}$ не мешают определению меди. Определению мешают цитраты и тартраты, J^-, CN^-, $S_2O_3^{2-}$, тиомочевина. Мешающее влияние Fe(III) устраняли щавеловой кислотой; Ti(IV) – фторидом натрия или тайроном; Hg(II) – сульфит ионом; Nb(V) и Ta(V) – щавелевой кислотой, а Mo(VI) и W(VI) – фторидом натрия и щавелевой кислотой. При использовании однопроцентного раствора аскорбиновой кислоты определению не мешают Mn(VII), V(IV), Nb(V), Cr(VI), Mo(VI) и Fe(III). При использовании 0,01 М раствора щавеловой кислоты определению не мешают V(IV), Nb(V), Ta(V), Cr(III), Mo(VI), W(VI) и Fe(III).

Разработанная методика применена для определения кобальта(II) в разных объектах.

ИССЛЕДОВАНИЕ САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ СТРУКТУР, ОБРАЗОВАННЫХ БИС(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)СУЛЬФОСУКЦИНАТОМ НАТРИЯ, С ПРИМЕНЕНИЕМ ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ЗОНДА ПИРЕНА

А.О. Захарова, Н.В. Саутина, Ю.Г. Галяметдинов
Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Россия
n.sautina@mail.ru

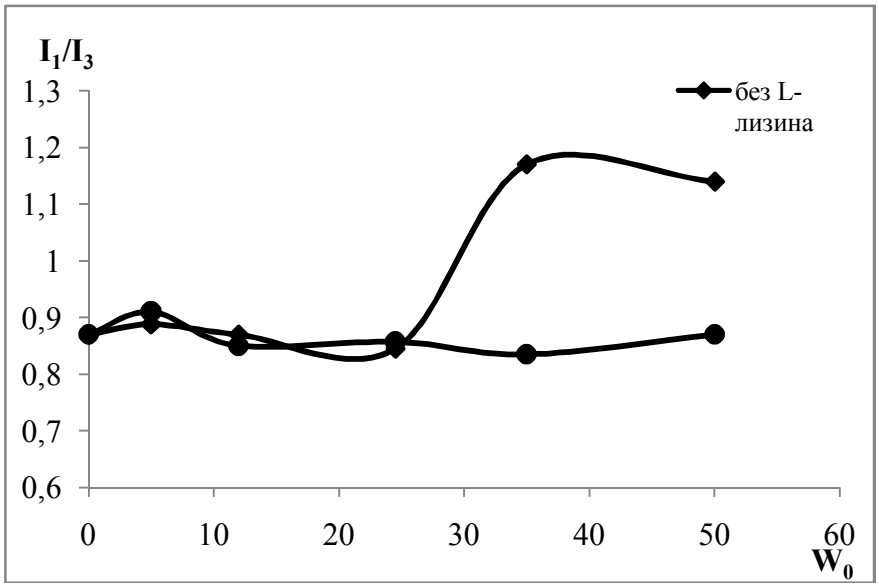
Перспективным методом исследования самоорганизации молекул ПАВ является использование флуоресцентного зонда – пирена, который чрезвычайно чувствителен к изменению микроокружения его молекул. Отношение интенсивности флуоресценции пирена при 373 нм (I_1) и 384 нм (I_3) в спектре является показателем полярности микроокружения зонда. В полярной среде параметр полярности пирена равен 1,4–1,6 в неполярной среде – 0,6.

Целью данной работы было исследование самоорганизующихся структур, в том числе мицелл, прямых и обратных микроэмульсий, стабилизированных бис(2-этилгексил) сульфосукцинатом натрия (АОТ), методом флуоресцентного анализа с использованием зонда – пирена, в присутствии аминокислоты L-лизина и без нее. Определены значения ККМ прямых мицелл АОТ в воде, а так же их количественные характеристики: число агрегации, критический параметр упаковки, площадь поверхности, занимаемой головной группой, объем гидрофобной цепи. Числа агрегации мицелл определялись методом тушения флуоресценции, предложенным Туро и Екта.

В качестве тушителя применялся бромид гексадецилпиридиния $C_{21}H_{38}BrN$. Полученные результаты сопоставимы с характеристиками, полученными методом тензиометрии.

Синтезированы микроэмульсионные системы вода/АОТ/изопропилмиристат при варьируемом значении степени гидратации (W = [вода]/[АОТ]) от 0 до 50 и постоянном количестве масляной фазы 70%. Показано, что с увеличением

степени гидратации происходит переход от обратных микроэмульсий к прямым, что сказывается на изменении параметра полярности пирена (см. рисунок).



Зависимость показателя полярности

В связи с широким применением микроэмульсий для доставки лекарственных и биологически-активных веществ исследована ориентация зонда в микроэмульсионных системах с аминокислотой. Показано, что при введении L-лизина изменение параметра полярности не происходит, что говорит о возможном связывании аминокислоты с молекулами АОТ и ее преимущественной локализации на границе раздела фаз, что препятствует прохождению пирена в объем водной фазы микроэмульсии.

Полученные результаты могут быть использованы для оценки взаимодействия инкорпорированного вещества с компонентами микроэмульсионной системы в процессах доставки лекарственных веществ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РНФ в рамках научного проекта № 18-13-00112.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХАРАКТЕРА СРЕДЫ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

В.И. Зеленов, Е.О. Андрийченко, Е.О. Екотова, В.Е. Бовыка
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
const-91@mail.ru

Ранее нами были получены координационные соединения ряда элементов с органическими O- и N-содержащими лигандами [1, 2].

В результате исследований процессов электрохимического синтеза координационных соединений меди и цинка удалось выявить, что характер продуктов зависит как от состава среды, так и от используемого лиганда.

Особый интерес представляет исследование сольватации полученных комплексных соединений. Так, например, при синтезе в спиртовых средах удалось установить, что молекулы спирта входят в состав координационных соединений меди, причем способность к сольватации пропорциональна донорным числам растворителя. Полученные результаты были подтверждены методами термического анализа и ИК-спектроскопии.

При анализе ЯМР-спектров полученных комплексных соединений цинка было обнаружено, что сигналы, наблюдаемые в спектрах лигандов, сохраняются и в спектре синтезированных веществ, однако все они претерпевают сдвиг в область сильного поля. Кроме того, методом ЯМР-спектроскопии было показано, что молекулы растворителей с высокими донорными числами имеют тенденцию к включению в координационную сферу синтезируемых соединений в качестве дополнительных лигандов.

1. Зеленов В.И., Андрийченко Е.О., Ткачев Н.В. Патент РФ № 2618533. Способ получения координационного соединения цинка с никотиновой кислотой.

2. Зеленов В.И., Андрийченко Е.О. Электрохимический синтез комплексного соединения меди(II) с 1,10-фенантролином и DL-триптофаном // Наука Кубани. 2017., №3., С. 12–16.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЛЕНГМЮРОВСКИХ МОНОСЛОЕВ β-ДИКЕТОНАТНОГО КОМПЛЕКСА ИОНА La(III)

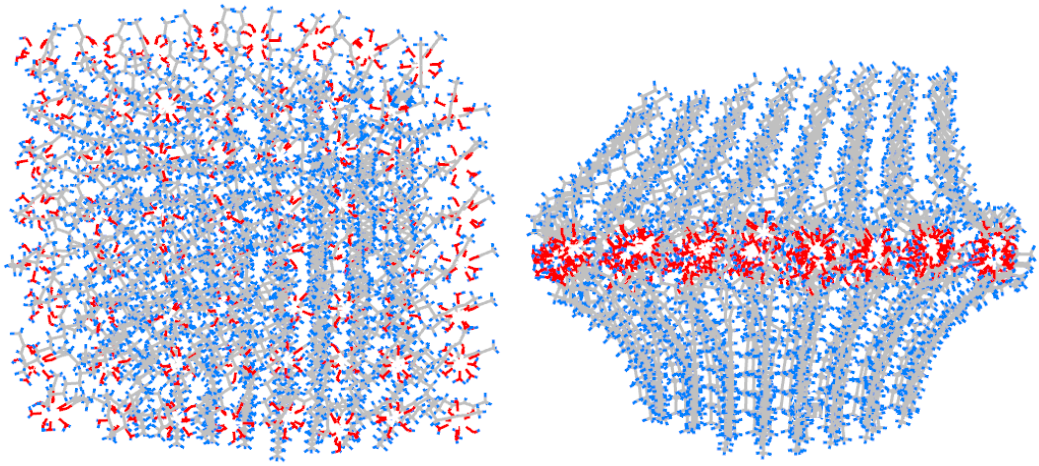
С.Н. Иванин, В.Ю. Бузько, В.Т. Панюшкин

Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

ivanin.sergei1993@yandex.ru

Пленки Ленгмюра-Блоджетт являются перспективными структурами для гибкой и прозрачной тонкопленочной оптоэлектроники. Комплексные соединения на основе β-дикетонатных комплексов лантаноидов с протяженными гидрофобными заместителями в составе структуры β-дикетонов являются хорошими и высокоустойчивыми к УФ-излучению люминесцентными материалами. К сожалению, на сегодняшний день не имеется методов, предсказывающих устойчивость пленок Ленгмюра-Блоджетт на основе β-дикетонатных комплексов лантаноидов.

Нами было осуществлено молекулярное моделирование модельных монослоев Ленгмюра на основе металлокомплекса иона La(III) с дифильным лигандом на основе пентадецилзамещенного в центре родоначального 2,4-пентадиона. Использовалась оригинальная методология моделирования, описанная в работе [1]. В ходе расчетов модельных кластеров размером 8×8, моделирующих образование монослоя Ленгмюра, исследуемых металлокомплексов производилась оптимизация молекулярной геометрии кластеров на пленке воды толщиной 10 Å. Использовались потенциалы силового поля ММ+ при учете сжатия от практически невзаимодействующих молекул исследуемых металлокомплексов до состояния соответствующего их плотной упаковке. Это соответствовало изучаемому диапазону эффективной площади поверхности молекул металлокомплексов иона La(III) в монослое на поверхности водной фазы от 100 $Å^2$ до 13,4 $Å^2$ на молекулу. Смоделированная наиболее энергетически устойчивая структура модельного монослоя Ленгмюра на основе металлокомплекса $[La(H_2O)_5(C_{15}H_{31}$-2,4-пентадионат$)_2]$ (см. рисунок) показывает упорядоченный мотив в относительном расположении гидрофобных пентадецильных заместителей 2,4-пентадиона.



Смоделированная структура монослоя Ленгмюра на основе металлокомплекса [$La(H_2O)_5(C_{15}H_{31}$-2,4-пентадионат$)_2$]

Согласно проведенным расчетам рассчитанная площадь предельной поверхности для исследованного металлокомплекса составляет 18±1 $Å^2$/молекулу. Расчетная энергия связывания в монослое Ленгмюра на основе металлокомплекса иона La(III) с дифильным пентадецилзамещенным 2,4-пентадионом в расчете на одну молекулу сольватированного металлокомплекса составляет величину -14,2 кДж/моль. Полученные данные хорошо согласуются с данными проводимых экспериментальных исследований и позволяют предполагать значительную устойчивость пленок Ленгмюра-Блоджетт Y-типа для исследованного металлокомплекса.

1. Buzko V.Yu., Chuiko G.Y., Sokolov M.E., Panyushkin V.T. Molecular simulation of Langmuir monolayer formation by Gd(III) stearate complexes // Russian journal of physical chemistry A. 2017., V. 91., № 12., P. 2409–2414.

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНЫХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ НА ОРИЕНТАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЛАНТАНИДОМЕЗОГЕНОВ

А.А. Князев, А.С. Крупин, Р.Р. Хайруллина, Ю.Г. Галяметдинов
Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Россия
knjazev2001@mail.ru

Интерес к ионам лантаноидов обусловлен спецификой электронного строения, определяющей уникальность люминесцентных и магнитных свойств получаемых на их основе координационных соединений. ЖК-комплексы лантаноидов (лантанидомезогены) объединяют в себе ориентационное поведение ЖК-мезофаз с высокой магнитной анизотропией и люминесцентными свойствами ряда ионов лантаноидов.

В настоящей работе изучены полиморфные ЖК-комплексы Ln(III) (см. рисунок 1), проявляющие смектический и нематический мезоморфизм. Проведено исследование ориентации молекул лантанидомезогенов под действием магнитных и электрических полей. Впервые для нематических комплексов лантаноидов измерена анизотропия диэлектрической проницаемости и определена энергия активации диэлектрической релаксации (см. рисунок 2).

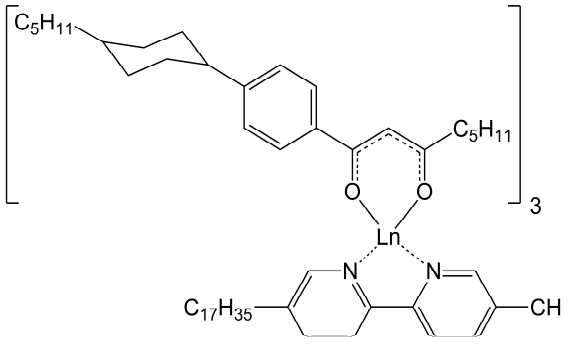


Рис. 1. Структурная формула лантанидомезогенов, где Ln = Eu, Tb, Sm, Er

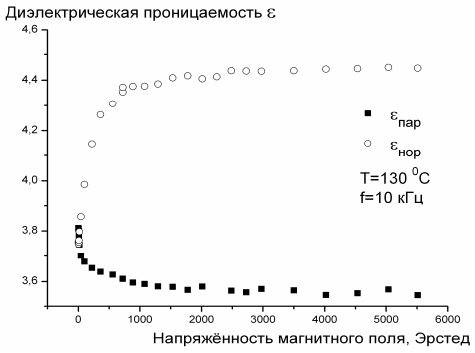


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости от величины магнитного поля для комплекса Er(III)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант №16-03-00443.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КАРБОПЛАТИНА С КУКУРБИТУРИЛОМ

Е.А. Коваленко[1], И.В. Мирзаева[1], Е.А. Пашкина[2]

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

[2]НИИ фундаментальной и клинической иммунологии, г. Новосибирск, Россия

e.a.kovalenko@niic.nsc.ru

Одним из возможных способов создания систем доставки препаратов является использование наноразмерных кавитандов, способных к комплексообразованию по типу «гость-хозяин» с лекарственными препаратами. Комплексы лекарственных препаратов могут быть получены с различными молекулами-кавитандами: циклодекстринами, каликсаренами, кукурбитурилами, краун-эфирами, криптофанами, пилларенами.

Влияние комплексообразования с кукурбитурилами на биологические свойства лекарственных препаратов на основе соединений платины(II) на сегодня изучено мало, но имеет большие перспективы, поскольку применяемые на сегодняшний день для терапии онкопатологий цитостатики на основе соединений платины(II) не всегда оказываются эффективны, а также зачастую обладают большим количеством побочных эффектов. Комплексообразование соединений платины с кукурбит[7]урилом представляет значительный интерес для развития фармакологии в настоящее время.

В данной работе комплексообразование соединений платины с кукурбит[7]урилом исследовано через оценку спектральных характеристик комплексов соединений платины с кукурбит[7]урилом в различных средах (вода, физиологический раствор, питательные среды). Спектры ЯМР регистрировались на ядрах ^{1}H, ^{13}C, ^{14}N, ^{195}Pt на спектрометре Bruker Avance II 500 МГц. Охарактеризованы супрамолекулярные ассоциаты, образующиеся в результате комплексообразования кукурбит[7]урила с карбоплатином.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 18-315-00158.

ИОННО-ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА(III)-СЕРЕБРА(I) 1:1 и 2:1, $([Au\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_2][AgCl_2])_n$ И $([Au\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_2]_2[AgCl_2]Cl\cdot 2H_2O)_n$: ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ И РСА

Е.В. Корнеева, А.В. Иванов

Институт геологии и природопользования ДВО РАН,
г. Благовещенск, Россия
evgkorneeva@rambler.ru

Получены новые ионно-полимерные дитиокарбаматно-хлоридные комплексы золота(III)-серебра(I) с атомными соотношениями Au:Ag = 1:1 и 2:1, $([Au\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_2][AgCl_2])_n$ (**1**) и $([Au\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_2]_2[AgCl_2]Cl\cdot 2H_2O)_n$ (**2**).

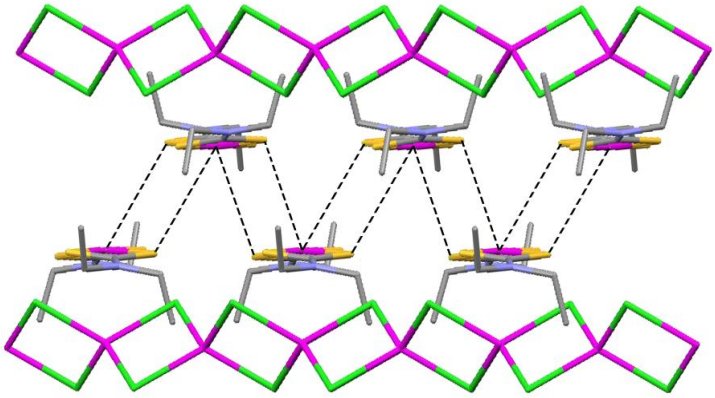
В ИК-спектрах кристаллических соединений **1** и **2** присутствуют интенсивные одиночные полосы поглощения при 1566 $см^{-1}$ (**1**) и 1548 $см^{-1}$ (**2**), характеризующие валентные колебания связи C–N в дитиокарбаматных группах =NC(S)S–. Обсуждаемые полосы занимают промежуточное положение между диапазонами валентных колебаний одинарных C–N (1250–1360 $см^{-1}$) и двойных связей C=N (1640–1690 $см^{-1}$) и существенно смещены в высокочастотную область, что указывает на частично двойной характер связи N–C(S)S в обсуждаемых соединениях.

Характеристическим асимметричным (ν_{as}) и симметричным (ν_s) валентным колебаниям группы –C(S)S– [1] соответствуют полосы поглощения средней интенсивности при 1155 $см^{-1}$ (**1**), 1154 $см^{-1}$ (**2**), 989 $см^{-1}$ (**1**) и 990 $см^{-1}$ (**2**) $см^{-1}$. Колебаниям ν(C–S) отвечает поглощение при 560 $см^{-1}$ (**1** и **2**). В области 2867–2982 $см^{-1}$ находятся полосы поглощения, соответствующие валентным и деформационным колебаниям связей алкильных заместителей в составе EDtc лигандов. Индивидуальной особенностью ИК-спектра комплекса **2** является наличие полосы поглощения в области 3550–3200 $см^{-1}$, характерной для кристаллизационной воды [2].

По данным РСА катионная часть в **1** и **2** представлена комплексными ионами $[Au\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_2]^+$, в которых комплексообразователь *S,S'*-бидентатно координирует по два

EDtc лиганда. Структура **2** включает два центросимметричных изомерных катиона ‘A’ и ‘B’; в комплексе **1** нецентросимметричные катионы $[Au\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_2]^+$ структурно унифицированы. Анионная часть комплексов представлена дихлороаргентат(I)- (**1**, **2**) и хлорид-ионами (**2**). При этом в комплексе **1** анионы серебра(I) объединяются в зигзагообразные 1D-полимерные цепи $([AgCl_2]^-)_n$ (см. рисунок), тогда как структурными единицами **2** являются дискретные линейные анионы $[AgCl_2]^-$.

Определяющую роль в супрамолекулярной самоорганизации обсуждаемых соединений играют парные симметричные (**1**) и несимметричные (**2**) вторичные связи Au···S между соседними катионами золота, что приводит к формированию зигзагообразных (**1**) и линейных $[\cdot\cdot A\cdots B\cdots A\cdots B\cdots]_n$ (**2**) полимерных цепей.



Построение супрамолекулярной цепи в **1** (вторичные связи Au···S показаны пунктиром); анионные полимерные цепи $([AgCl_2]^-)_n$ схематично приведены сверху и снизу

Зигзагообразное построение супрамолекулярной цепи **1** (угол Au···Au···Au 99,06°) обусловлено участием антипараллельно ориентированных катионов из двух соседних слоев (см. рисунок). Для структуры **1** характерен шахматный порядок в расположении катионных $([Au\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_2]^+)_n$ и анионных $([AgCl_2]^-)_n$ цепей.

В комплексе **2** анионы $[AgCl_2]^-$ объединяют катионные цепи вторичными связями Ag···S. Кроме того, анионы $[AgCl_2]^-$, Cl^- и молекулы воды участвуют в построении супрамолекулярных цепей $(\cdots[AgCl_2]^-\cdots H–O–H\cdots Cl^-\cdots)_n$ за счет водородных связей.

1. Бырько В.М. Дитиокарбаматы. М. : Наука. 1984.

2. Накамато К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир. 1991.

ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫЕ КОНВЕРТЕРЫ СВЕТА НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ И КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ

А.С. Крупин, Р.И. Гайфуллина, Р.М. Зиятдинова, А.А. Князев, Ю.Г. Галяметдинов

Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Россия

krupin_91@mail.ru

Неослабевающий интерес к координационным соединениям лантаноидов обусловлен их уникальными спектрально-люминесцентными характеристиками, такими как узкая полоса излучения и большое время жизни люминесценции. Это позволяет использовать производные лантаноидов для широкого круга приложений в науке и технике, включая получение органических светодиодов, новых источников света, перестраиваемых лазеров, оптоволоконных кабелей, светотрансформирующих и функциональных материалов различного назначения. Однако в последние годы исследования в этой области все больше переходят от синтеза координационных соединений лантаноидов к их включению в различные виды матриц (органические, неорганические или органо-неорганические). При этом замечено, что матрица не только придает химическую и термическую стабильность комплексу и повышает механическую прочность, но и в ряде случаев увеличивает эффективность люминесценции.

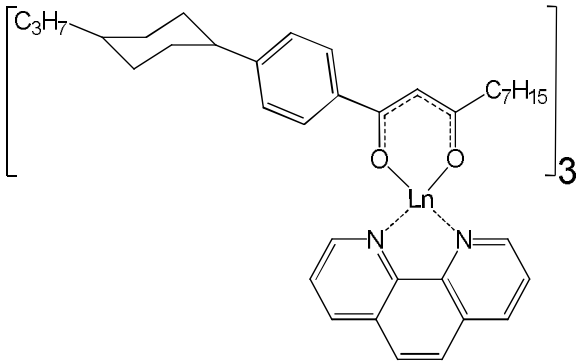


Рис. 1. Структурная формула комплексов, где Ln = Eu(III), Tb(III)

В работе исследована возможность получения светотрансформирующих пленок на основе полимерной матрицы ПММА и мезогенных комплексов Eu(III) и Tb(III) (см. рисунок 1), способных преобразовать УФ-излучение в видимое (см. рисунок 2).

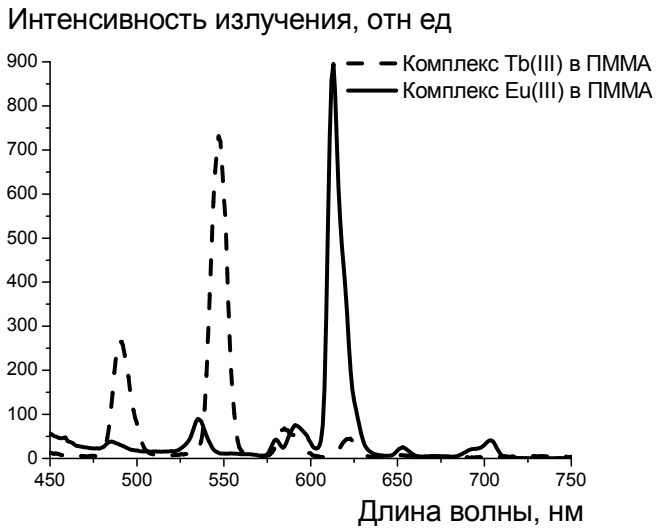


Рис. 2. Спектр излучения пленок на основе комплексов Ln(III)

Особенности строения мезогенных комплексов позволяют получать прозрачные высокоэффективные светопреобразующие пленки различной толщины при сравнительно малых концентрациях комплексов Eu и Tb в ПММА методами полимеризации *in situ* и *spin coating* (напыления при вращении).

Исследованы оптические свойства пленок с различным содержанием комплексов Eu и Tb в полимерной матрице и установлен механизм преобразования УФ-излучения в данных композитах. При изучении спектров пропускания обнаружено, что пленки полученные методами полимеризации *in situ* практически полностью поглощают УФ-излучение и обладают высокой степенью пропускания (70–80%) видимого света, а пленки, полученные методом *spin coating* пропускают более 98% света в интервале длин волн 400–800 нм.

Полученные пленки могут найти применение в качестве светотрансформирующих материалов, эмиттеров прозрачных световых панелей и органических светодиодов, компонентов оптоволокна и материалов для перестраиваемых лазеров с изменяемым излучением в широком диапазоне длин волн.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 18-33-00767 мол_а.

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА(III) С ТИАЗОЛИДИН-2,4-ДИОНОМ

К.А. Кулиев, Н.А. Вердизаде, К.Р. Алиева, А.М. Сардарлы
Азербайджанский государственный педагогический университет, г. Баку, Азербайджан
kerim.kuliev.69@mail.ru

Железо участвует в процессах кроветворения, внутриклеточного обмена и регулирования окислительно-восстановительных процессов, и относится к числу эссенциальных для человека микроэлементов. Поэтому необходимо обеспечить поступление этого элемента в организм человека и с использованием комплексных препаратов поливитаминов с микроэлементами (здоровому человеку необходимо 11–30 мг Fe в день). Кроме того, имеется ряд продуктов лечебного и лечебно-профилактичекого назначения, в состав которых входят различные добавки, содержащие железо.

Нами изучена возможность применения тиазолидин-2,4-диона (R) для фотометрического определения железа(III). Железо(III) с тиазолидин-2,4-дионом образует окрашенный комплекс, который хорошо растворяется в неполярных органических растворителях. Наилучшими экстрагентами оказались дихлорэтан и хлороформ. При однократной экстракции хлороформом извлекается 97,5% железа(III) в виде комплекса. Комплекс железа(III) экстрагируется в хлороформ в диапазоне pH = 3,6–5,2. Экстракция уменьшается как при уменьшении, так и при увеличении pH водной фазы. Выход комплекса максимален при концентрации $9{,}2\times10^{-4}$ моль/л R. Комплекс железа(III) с R устойчив в водных и органических растворителях и не разлагается в течение двух суток, а после экстракции – больше месяца. Максимальная оптическая плотность достигается в течении 5 минут. Комплекс устойчив при нагревании до 80 ^{o}C. Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании железа с R наблюдается при 478 нм. Молярный коэффициент поглощения составляет $2{,}45\times10^{4}$.

Исчезновение ярко выраженной полосы при 3280 $см^{-1}$ в спектрах комплекса Fe(III)–R, означает, что -NH- группа участвует в образовании комплекса. Смещение полосы при 1690 $см^{-1}$ в низкочастотную область (1655 $см^{-1}$), свидетельствует об участии C=O группы в образовании координационной связи с ионом Fe(III). Стехиометрию исследуемого комплекса устанавливали методами сдвига равновесия, относительного выхода Старика-Барбанеля и прямой линии. Все методы показали, что соотношение компонентов в комплексе составляет 1:2. Методом Назаренко было установлено, что комплексообразующей формой железа является $Fe(OH)^{2+}$. При этом число атомов водорода, вытесняемых им из одной молекулы R, оказалось равным 1. Произведенные расчеты показали, что комплекс в органической фазе находится в мономерной форме. Экстракт комплекса никеля подчиняется основному закону светопоглощения при концентрации 0,5–14 мкг/мл. Данные, полученные для построения градуировочного, графика были обработаны методом наименьших квадратов. Уравнение градуировочного графика y = 0,046+0,316x. На основании уравнения градуировочного графика рассчитывали предел фотометрического обнаружения (0,013 $мкг/см^3$) и предел количественного определения никеля (0,044 $мкг/см^3$).

Установлено, что с R окрашенные комплексы образуют также ионы V^{4+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mo^{4+}, Pt^{2+}, Pd^{2+} и UO_2^{2+}. Избирательность определения существенно увеличивается в присутствии маскирующих реагентов или же при изменении pH среды. На основании результатов спектрофотометрического исследования железа(III) с R разработаны методики определения его в растениях.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ(II) 2,6-ДИТИОЛ-4-МЕТИЛФЕНОЛОМ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ДИАМИНАМИ

К.А. Кулиев, Г.С. Сулейманова, Ш.А. Мамедова, Н.Н. Ефендиева

Азербайджанский государственный педагогический университет, г. Баку, Азербайджан

kerim.kuliev.69@mail.ru

Никель(II) образует с 2,6-дитиол-4-метилфенолом (ДТМФ) и гетероциклическими диаминами (Ам) разнолигандные соединения (РЛК) оранжевого цвета. Из гетероциклических диаминов использованы фенантролин (Фен) и батофенантролин (БФен).

Образование РЛК никеля с ДТМФ и Ам протекает в слабокислой среде (pH = 5,8–8,6). В оптимальных условиях при однократной экстракции хлороформом извлекается 98,8% никеля(II) в виде РЛК. Для образования и экстракции комплекса никеля с ДТМФ и Ам необходимы следующие концентрации растворов: $8{,}5\cdot10^{-4}$ М ДТМФ и $6{,}8\cdot10^{-4}$ М Ам. Максимумы в спектре светопоглощения комплексов Ni(II)-ДТМФ-Фен и Ni(II)-ДТМФ находятся при 465 нм ($\varepsilon = 1{,}94\cdot10^{4}$) и 475 нм ($\varepsilon = 2{,}53\cdot10^{4}$) соответственно. Равновесие при экстракции РЛК устанавливается в течение 5 мин. Экстракты устойчивы более 10 суток. Увеличение объема водной фазы до 100 мл практически не влияет на светопоглощение экстрактов.

Молярные соотношения компонентов в молекулах комплексов, устанавливали методами прямой линии, сдвига равновесия и относительного выхода. Никель(II) образует с гетероциклическими диаминами катионные комплексы состава $Ni(Ам)_3^{2+}$. При взаимодействии никеля с ДТМФ образуются анионные комплексы состава $Ni(ДТМФ)_2^{2-}$. Состав РЛК соответствует Ni(II):ДТМФ:Ам = 1:1:2. Комплексообразующим ионом является Ni^{2+}. Синтезирован и исследован методами химического анализа, термогравиметрии и ИК-спектроскопии комплекс Ni^{2+} с ДТМФ и Фен. Исчезновение ярко выраженной полосы при 2580 $см^{-1}$, наблюдаемое в спектре ДТМФ и появление

в спектрах комплекса Ni(II)–ДТМФ–Фен двух полос поглощения, одна из которых смещена в сторону меньших частот, означает, что одна из SH-групп участвует в образовании комплекса. Исчезновение полосы валентных колебаний ОН-группы в области 3200–3600 $см^{-1}$ с максимумом при 3460 $см^{-1}$, свидетельствует об участии этой группы в образовании связи с металлом. Обнаружение полос поглощения при 1390 $см^{-1}$ указывает на наличие координированного Фен. Термогравиметрическое исследование комплекса показало, что термическое разложение комплекса протекает в две стадии: при 515–578 ^oC разлагается Фен, а при 590–682 ^oC – ДТМФ. Конечным продуктом термолиза комплекса является Ni_2O_3.

Устойчивость РЛК значительно выше, чем устойчивость однородных соответствующих комплексов, причиной может являться образование пятичленного хелатного цикла и наличие π-дативной связи с амином. При этом электронная плотность донорно-акцепторной связи частично смещается к атомам азота амина, что увеличивает положительный эффективный заряд иона Ni^{2+}. Это в свою очередь облегчает взаимодействие с отрицательно заряженным ионом ДТМФ. В результате такого взаимодействия проявляется энергетический выигрыш при образовании РЛК по сравнению с образованием ОЛК. Согласно принципу соответствия и комплементарности вклад в энергетический выигрыш при образовании РЛК вносит также хелатный эффект и количество образующихся при координации пяти- и шестичленных циклов. Таким образом, гетероциклические диамины и ДТМФ проявляют очень хорошую совместимость в координационной сфере иона никеля.

Соблюдение закона Бера наблюдается в интервале концентраций никеля 0,5–16 мкг/мл, что позволяет использовать их для спектрофотометрического определения никеля. Избирательность определения существенно увеличивается в присутствии маскирующих реагентов или же при изменении pH среды. На основании полученных результатов разработаны новые экстракционно-спектрофотометрические методики определения никеля в разных объектах.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНОИДОВ С (5-ФЕНИЛ-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛ-2-ИЛ)АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

А.Н. Кулясов[1], Ф.А. Колоколов[1], И.Е. Михайлов[2], Г.А. Душенко[2]

[1]Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
[2]Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
kulyasov.chem@mail.ru

Выбор данных соединений обусловлен несколькими параметрами: во-первых, наличие карбоксильной группы в лиганде говорит о хорошей координации металла с лигандом; во-вторых, оксадиазольное кольцо обеспечивает электронную проводимость, что может в будущем позволять получать OLED-устройства без допирования дополнительными слоями; в-третьих, бензольное кольцо, входящее в состав лиганда, является антенной для передачи энергии возбуждения.

По данным ИК-спектров установлено, что все лиганды присутствует в комплексах в ионизированном виде и бидентатно координируются с ионами лантаноидов(III) по карбоксильной группе, оксадиазольное кольцо в координации не участвует.

По данным термического анализа был установлен состав комплексных соединений европия(III) и гадолиния(III) с 3-[5-(4-метоксифенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]-акриловой кислотой, который соответствует формулам $[(C_{12}H_9N_2O_4)_3Eu]\cdot 2H_2O$ и $[(C_{12}H_9N_2O_4)_3Gd]\cdot 3H_2O$.

По спектрам люминесценции комплексов гадолиния(III) с 3-[5-(4-диметиламинофенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]-акриловой кислотой была определена энергия возбуждения триплетного уровня лиганда, которая равна 14100 $см^{-1}$, а для 3-[5-(4-метоксифенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]-акриловой кислоты определить это значение энергии не удалось.

Установлено, что значение триплетного уровня лиганда не укладывается в оптимальный диапазон значений между энергиями T_1 и $^5D_0$ терма (17200 $см^{-1}$) для переноса энергии возбуждения на ион Eu^{3+}, что подтверждается экспериментальными спектрами люминесценции.

КОМПЛЕКСЫ Ni(II), Co(II), Fe(III) НА ОСНОВЕ 4,6-ДИМЕТИЛПИРИМИДИЛГИДРАЗОНА ДИАЦЕТИЛМОНОКСИМА

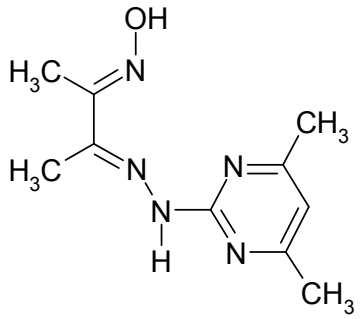
В.Е. Лебедев[1], Ю.П. Туполова[1], Л.Д. Попов[1], И.Н. Щербаков[1], С.И. Левченков[1,2], В.А. Четверикова[1]

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

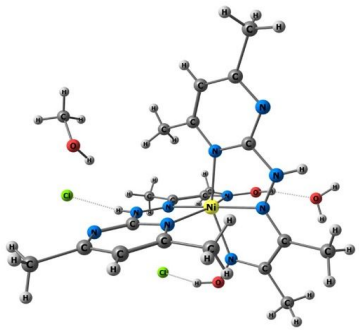
[2]Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия

lebedevchimfak@gmail.com

Проведено изучение комплексообразующей способности нового гетарилгидразона **1** – продукта конденсации диацетилмоноксима и 2-гидразино-4,6-диметилпиримидина. Строение гидразона было изучено методами ЯМР ^{1}H, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.



1 (H_2L)



Строение комплекса Ni(II)

При взаимодействии гетарилгидразона с хлоридом Ni(II), Co(II) и Fe(III) в соотношении 2:1 были получены комплексы, состав которых отвечает общей формуле $[M(H_2L)_2]_2Cl$, где H_2L – NNN-донорный лиганд в молекулярной форме, оксимная OH-группа в комплексообразовании не участвует. Эффективные магнитные моменты комплексов составляют при комнатной температуре соответственно 3,25 М.Б. ($M = Ni^{2+}$), 2,1 М.Б. ($M = Co^{2+}$) и 5,9 М.Б. ($M = Fe^{3+}$) Координационный узел комплексов имеет строение искаженного октаэдра. Структура металлохелата никеля(II) представлена на рисунке.

Работа выполнена в рамках гранта ЮФУ № ВнГр-07/2017-29.

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БАРБИТУРАТНО-ДИПИДИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ 3d-ЭЛЕМЕНТОВ

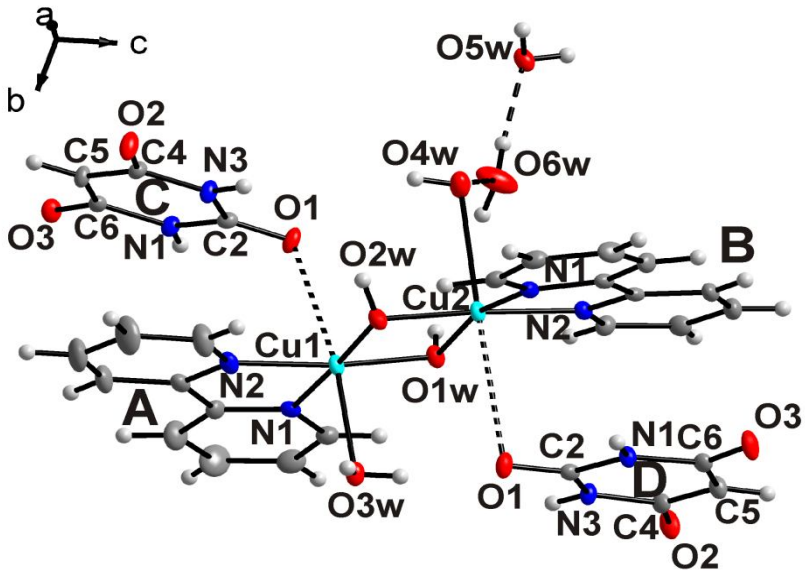
М.К. Лесников, М.С. Молокеев, Н.Н. Головнев

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия

maximici@bk.ru

Слабые нековалентные взаимодействия, такие как водородные связи (ВС) и π-π-взаимодействие могут определять физико-химические свойства материалов. Важными строительными блоками в супрамолекулярной химии являются барбитуровая кислота (H_2ba) и ее производные, в частности 2-тиобарбитуровая кислота (H_2tba) [1]. Применение H_2ba, H_2tba и их производных в медицине и биологии делает актуальным синтез, изучение структуры и свойств новых барбитуратных комплексов. К важным вспомогательным лигандам в супрамолекулярной химии относятся 2,2’-дипиридил (Bipy) и 1,10-фенантролин (Phen), соединения которых могут обладать полезными фотохимическими, фотофизическими, каталитическими и магнитными свойствами. Смешанно-лигандные комплексы металлов, содержащие вместе анионы барбитуровых кислот и Bipy или Phen, пока структурно не охарактеризованы, хотя они могут иметь интересное супрамолекулярное строение и найти практическое применение.

Нами установлены структуры пяти новых смешанно-лигандных комплексов: $[Cu_2(Bipy)_2(H_2O)_2(OH)_2](Hba)_2\cdot 2H_2O$ (**1**), $[Cu(Bipy)(H_2O)(Hba)Cl]\cdot 2H_2O$ (**2**), $[Co(Phen)_2(H_2O)_2](Hba)_2\cdot 2H_2O$ (**3**), $[Fe(Bipy)(H_2O)_2(Htba)_2]\cdot 6H_2O$ (**4**), $[Ni(Bipy)_3](Htba)_2\cdot 6H_2O$ (**5**). В соединениях **2** и **4** анионы Hba^- и $Htba^-$ связаны соответственно с центральными ионами Cu(II) и Fe(II), а в остальных комплексах они расположены во внешней сфере. Координационные полиэдры Cu(II) имеют искаженное квадратно-пирамидальное строение. Ионы Fe(II), Co(II), Ni(II) в комплексах находятся в октаэдрическом окружении. Плоский фрагмент $[Cu_2(\mu_2\text{-}OH)_2]$, содержащийся в соединении **1** (см. рисунок), служит важной структурной единицей в тетра- и гексаядерных комплексах Cu(II) с интересной структурой, а также с потенциально полезными магнитными и оптическими свойствами [2].



Независимая часть ячейки $[Cu(Bipy)(H_2O)(Hba)Cl]\cdot 2H_2O$ (**2**)

Сравнение длин связей и валентных углов в Hba^- и $Htba^-$ свидетельствует о делокализации электронной плотности в атомных группировках лигандов O=C−CH−C=O во всех комплексах. Структуры **1**−**5** стабилизированы многочисленными водородными связями (ВС): N−H···O, O−H···O, C−H···O, C−H···S, O—H···Cl и C—H···Cl, с образованием трехмерной структуры. В ВС участвуют анионы Hba^- и $Htba^-$, молекулы Bipy и Phen, а также координированные и кристаллизационные молекулы воды. Важную роль в супрамолекулярной структуре **1**−**5** играют π-π-взаимодействия. Изучены и сопоставлены ИК- и УФ-электронные спектры соединений и термическая устойчивость соединений.

1. Mahmudov K.T., Kopylovich M.N., Maharramov A.M. et al. Barbituric acids as a useful tool for the construction of coordination and supramolecular compounds // Coord. Chem. Rev. 2014., V. 265., P. 1−37.

2. Doyle R.P., Julve M., Lloret F. et al. Hydrogen-bond tuning of ferromagnetic interactions: synthesis, structure and magnetic properties of polynuclear copper(II) complexes incorporating p-block oxo-anions // Dalton trans. 2006., V. 35., № 17., P. 2081−2088.

ДИПРОПИЛДИТИОКАРБАМАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РТУТИ(II) И ЗОЛОТА(III)-РТУТИ(II): СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И MAS ЯМР (^{13}C, ^{15}N) СПЕКТРОСКОПИЯ

О.В. Лосева[1], А.В. Иванов[1], Т.А. Родина[2]

[1]Институт геологии и природопользования ДВО РАН,
г. Благовещенск, Россия
[2]Амурский государственный университет,
г. Благовещенск, Россия
losevao@rambler.ru

Препаративно выделены, по данным CP-MAS ЯМР (^{13}C, ^{15}N) спектроскопии и РСА охарактеризованы две кристаллические модификации нового дипропилдитиокарбамата ртути(II): α-форма – $[Hg\{S_2CN(C_3H_7)_2\}_2]$ (**1**), β-форма – $[Hg_2\{S_2CN(C_3H_7)_2\}_4]$ (**2**) и ионный псевдополимерный комплекс золота(III)-ртути(II) $([Au\{S_2CN(C_3H_7)_2\}_2]_2[Hg_2Cl_6])_n$ (**3**).

По данным MAS ЯМР (^{13}C, ^{15}N) свежеосажденный дипропилдитиокарбамат ртути(II) представляет собой смесь α- и β-форм в соотношении 1:2. Спектры ЯМР ^{13}C обеих форм включают резонансные сигналы, обусловленные =NC(S)S–, $=NCH_2–$, $–CH_2–$ и $–CH_3$ группами PDtc лигандов. Наиболее информативная область =NC(S)S– групп в спектрах ЯМР представлена парами (1:1) резонансных сигналов ^{13}C и ^{15}N, что указывает на структурную неэквивалентность PDtc лигандов в составе **1** и **2**, подтверждаемую данными РСА (см. рисунок 1).

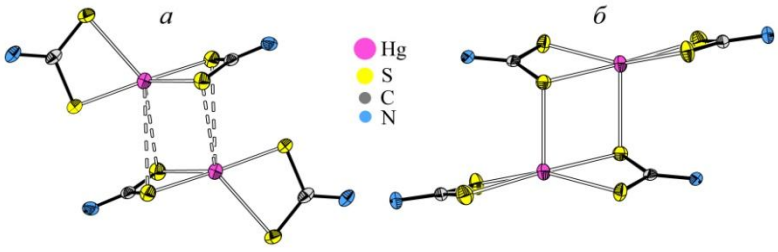


Рис. 1. Структура комплексов **1** (*а*) и **2** (*б*). Вторичные связи Hg···S показаны пунктиром

В структуре **1** (см. рисунок 1*а*) анизобидентатная координация атомом ртути двух PDtc лигандов приводит к формированию нецентросимметричных моноядерных молекул, которые за счет двух пар вторичных связей Hg···S объединяются в псевдодимеры (полиэдр ртути аппроксимируется искаженной тригональной призмой). При образовании центросимметричных биядерных

молекул в структуре **2** (см. рисунок 1*б*) моноядерные фрагменты связывают пары дополнительных связей Hg–S. Геометрия полиэдра ртути [HgS_5] характеризуется преобладающим вкладом (68,5%) тетрагонально-пирамидальной составляющей.

В спектре ЯМР ^{15}N **2** проявляется мультиплетная структура резонансных сигналов ^{15}N (1:10:1), являющаяся результатом спин-спинового взаимодействия ядер ^{15}N и ^{199}Hg. Природное содержание нуклида ^{199}Hg (16,87 ат.%) определяет вклад эквидистантных сателлитных сигналов в общую интенсивность сигналов ^{15}N.

В MAS ЯМР ^{13}C спектре комплекса **3** также присутствуют резонансные сигналы =NC(S)S–, =NCH_2–, –CH_2– и –CH_3 групп. Однако значения хим.сдвигов ^{13}C =NC(S)S– групп, существенно меньшие в сравнении с **1** и **2**, указывают на вхождение PDtc лигандов во внутреннюю сферу золота(III), электронная система которого более эффективно участвует в дополнительном экранировании ядра =N^{13}C(S)S–. Два асимметричных (1:1) резонансных сигнала ^{13}C от =NC(S)S– групп являются свидетельством присутствия в структуре **3** двух структурно-неэквивалентных PDtc лигандов. Поскольку связь атома углерода с азотом в дитиокарбаматной группе характеризуется значительным вкладом двоесвязанности, наблюдаемая асимметрия обсуждаемых сигналов является следствием диполь-дипольного взаимодействия ядра ^{13}C с квадрупольным ядром ^{14}N ($I = 1$).

Основными структурными единицами **3** являются центросимметричные изомерные катионы [$Au\{S_2CN(C_3H_7)_2\}_2$]$^+$: *A* с атомом Au(1) и *B* – Au(2), и центросимметричный анион [Hg_2Cl_6]$^{2-}$. Пары симметричных вторичных взаимодействий Au···S связывают изомерные катионы, характеризующиеся различной пространственной ориентацией, в линейную псевдополимерную цепь $(\cdots A \cdots B \cdots)_n$ (см. рисунок 2).

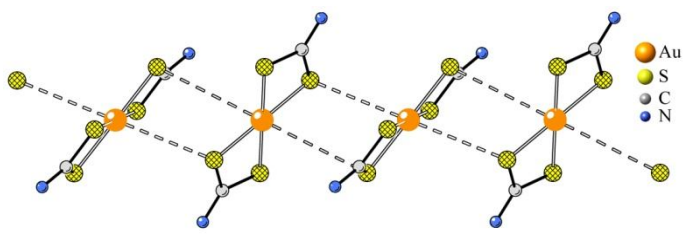


Рис. 2. Фрагмент псевдополимерной цепи в комплексе **3**. Вторичные связи Au···S показаны пунктиром

ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА НАФТАЛОИЛ- И АНТРАЦЕНОИЛАЦЕТОНАТОВ ДИФТОРИДА БОРА

И.Б. Львов[1], С.А. Тихонов[1], В.И. Вовна[1], И.С. Осьмушко[1], А.В. Борисенко[3], А.Г. Мирочник[2], Е.В. Федоренко[2]

[1]Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия

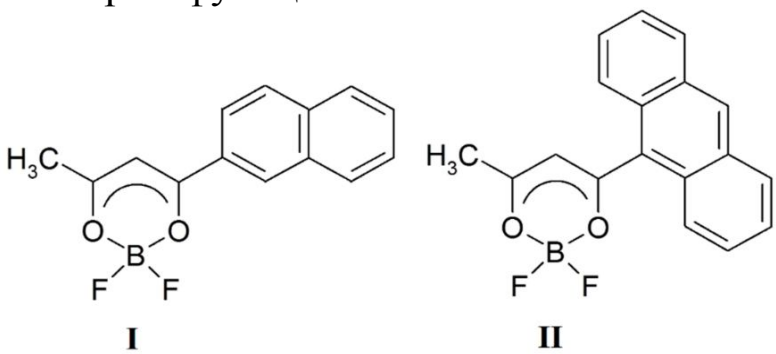
[2]Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

[3]Российская таможенная академия Владивостокский филиал, г. Владивосток, Россия

rv1098@list.ru

Интерес к исследованиям нафталоил- (I) и антраценоилацетонатов (II) дифторида бора определяется наличием люминесцентных свойств у этих соединений и перспективой создания новых функциональных материалов для фазовых голограмм и интегрально-оптических элементов. Подробный анализ данных об электронной структуре комплексов бора и выявление электронных эффектов замещения открывает возможности для направленного синтеза новых люминофоров. Наиболее достоверную информацию об электронном строении хелатов можно получить при совместном применении методов ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и квантовой химии.

В настоящей работе представлены результаты исследования электронного строения соединений I–II (см. рисунок 1) по данным методов УФЭС, РФЭС и результатов расчетов в приближении теории функционала плотности.



I **II**

Исследованные комплексы

УФЭС спектры паров получены на модифицированном электронном спектрометре ES-3201 с полусферическим электростатическим анализатором и монохроматическим источником излучения He I (hν = 21,2 эВ). РФЭС спектры молекулярных кристаллов сняты на высоковакуумном фотоэлектронном спектрометре (производитель – Omicron, Германия) с полусферическим электростатическим анализатором и монохроматическим источником излучения MgKα (hν = 1253,6 эВ). Спектры поглощения и люминесценции получены на спектрометрах Shimadzu-UV2550 и Shimadzu-RF5301 (Япония). Расчеты в приближении теории функционала плотности велись с помощью пакета программ Firefly 8.1.G с использованием трехпараметрического обменно-корреляционного функционала B3LYP и базисного набора TZVP.

В УФЭС-спектрах соединений I–II наблюдается тонкая структура полос, которые соответствуют первому потенциалу ионизации. Это обусловлено C=C-связывающими высшими заполненными молекулярными орбиталями, локализованными преимущественно на заместителях, и также характерно для молекул нафталина и антрацена [1]. В соответствии с расчетными данными интерпретированы УФЭС-спектры исследованных комплексов. Максимальное расхождение экспериментальных и теоретических энергий ионизации для 12 электронных уровней соединений I и II составляет 0,19 эВ. Использование приближения замороженных орбиталей при интерпретации РФЭС-спектров позволило качественно соотнести расчетные энергии с энергетическими подзонами в молекулярных кристаллах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Государственного задания по НИР № 3.2168.2017/4.6.

1. Kajiwara T., Masuda S., Ohno K., Harada Y. Application of Penning ionization electron spectroscopy to assignments of electron spectroscopic bands of anthracene // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1988., V. 2., № 4., P. 507–511.

ИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В КОМПЛЕКСНОМ СОЕДИНЕНИИ ФТОРИДА СУРЬМЫ(III) С ГЛИЦИНОМ

Н.В. Макаренко, В.Я. Кавун, Е.В. Ковалева, Л.А. Земнухова

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

makarenko@ich.dvo.ru

Проявляемые аминокислотами свойства, ценные для молекулярных материалов (пьезоэлектрики, ферроэлектрики, нелинейные оптические материалы), и то, что они могут служить как модели белковых структур, объясняет интерес исследователей к координационным соединениям металлов с аминокислотами. Сведения о строении и физико-химических свойствах координационных соединений p-элементов с аминокислотами практически отсутствуют [1], хотя изучение свойств координационных соединений сурьмы(III) с аминокислотами может быть полезным для науки и практики, поскольку соединения сурьмы, несмотря на некоторую токсичность, имеют определенное применение в медицине. Настоящее исследование посвящено изучению ионной подвижности в димерном комплексном соединении состава $2SbF_3 \cdot (C_2H_5NO_2)$ (**I**) методом ЯМР ^1H, ^{19}F.

Температурные зависимости ширины спектров соединения **I** и их трансформация при вариациях температуры показаны на рисунках 1 и 2. В области температур 150–370 K во фторидной подрешетке соединения ионные движения с частотами выше 10^4 Гц отсутствуют. Выше 370 K наблюдается сужение спектра ЯМР ^{19}F соединения **I**, что связано с появлением локальной подвижности (диффузии) во фторидной подрешетке ($E_a \approx 0{,}66$ эВ), о чем свидетельствует наличие в спектре ЯМР ^{19}F при 420 K узкой компоненты с ХС 87 м.д. и шириной ~2,8 кГц, принадлежащей высокомобильным ионам фтора. В области температур 420–435 K наблюдается рост интенсивности узкой компоненты и ее сужение до 1,4 кГц, что указывает на развитие диффузионных процессов во фторидной подрешетке **I**.

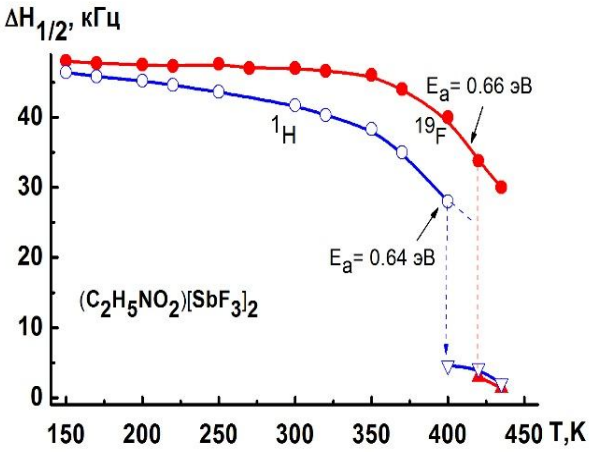


Рис. 1. Температурные зависимости полуширины спектров ЯМР **I**

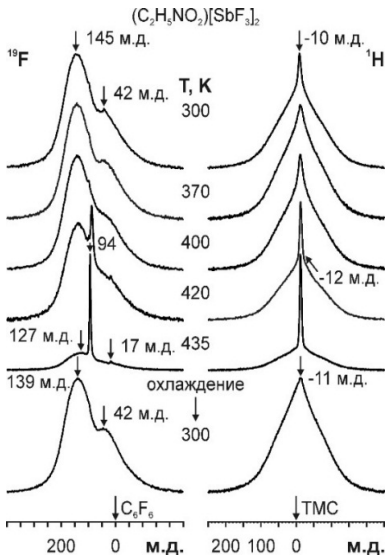


Рис. 2. Трансформация спектров ЯМР ^{19}F и ^{1}H

Наличие плато на температурной зависимости $\Delta H_{½}(H) = f(T)$ в области 150–250 K и форма спектров ЯМР ^{1}H свидетельствуют об отсутствии в протонной подрешетке соединения в этой области температур ионных движений с частотами выше 10^4 Гц. Выше 390 K происходит трансформация спектра ЯМР ^{1}H, связанная с появлением локальных движений в протонной подрешетке соединения ($E_a \approx 0{,}64$ эВ).

При рассмотрении характера ионных движений в протонной и фторидной подсистемах соединения определены их виды и интервалы температур, в которых они реализуются. Установлено, что в области температур 400–435 K наблюдается диффузия ионов в обеих подрешетках комплекса **I** и предложены механизмы ее появления.

1. Кавун В.Я., Диденко Н.А., Макаренко Н.В. и др. Термические свойства и ионная подвижность в комплексных фторидах сурьмы(III) с α-аминокислотами // Журнал неорганической химии. 2012., Т. 57., № 9., С. 1344–1349.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЕВРОПИЯ(III), ГАДОЛИНИЯ(III) И ТЕРБИЯ(III) С ОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ И ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОК НА ИХ ОСНОВЕ

М.А. Магомадова, Х.К. Шапиева
Чеченский государственный университет, г. Грозный, Россия
maret.magomadova.1975@mail.ru

Изучили спектры люминесценции комплексных соединений европия(III), тербия(III) и гадолиния(III) с алкилоксибензойными кислотами (L) состава $[LnL_3]\cdot H_2O$ и TbL_3Phen, где Phen – 1,10-фенантролин. Установили, что значение триплетного уровня лиганда оптимально для переноса энергии возбуждения на ион европия(III).

Определили оптимальные параметры нанесения на подложку методом spin coating растворов исследуемых соединений тербия(III): $Tb(PDOBz)_3$ (V = 100 мкл, ν = 1500 об/мин, t = 50 с, C = 5 мг/мл). На основании полученных данных установлено, что $Tb(PDOBz)_3$ способен образовывать аморфные пленки.

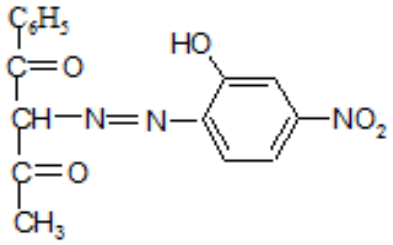
По технологии Ленгмюра-Блоджетт установлено образование истинного монослоя комплекса пара-октилоксибензойной кислоты с Tb^{3+} на поверхности водной субфазы и осуществлен его перенос на кварцевую подложку. С помощью компьютерной программы HyperChem оценена минимальная величина предельной площади молекулы изучаемой кислоты в монослое Ленгмюра на поверхности водной субфазы в 23,0 $Å^2$ на молекулу.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОИЗВОДНОГО БЕНЗОИЛАЦЕТОНА НА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ НИКЕЛЯ(II) С ДИАНТИПИРИЛМЕТАНОМ

В.И. Марданова, А.В. Айвазова, Ф.М. Чырагов
Бакинский государственный университет. г. Баку, Азербайджан
Vusala_chem@mail.ru

В настоящее время химия β-дикетонов развивается достаточно интенсивно. Перспективным направлением развития химии координационных соединений является синтез комплексов металлов первого переходного ряда с β-дикетонами. Эти методики отличаются своей чувствительностью и избирательностью [1–3]. Известно, что за счет улучшения аналитических параметров реакции смешаннолигандных комплексов нашли широкое применение в спектрофотометрическом определении элементов. В представленной работе фотометрическим методом исследовано комплексообразование никеля(II) с 1-фенил-2-(2-гидрокси-4-нитрофенилгидрозо)-бутадиодом-1,3 (R) в присутствии диантипирилметанам (ДАМ).

Реагент синтезирован по методике [4], его состав и строение установлены методами элементного анализа и ИК-спектроскопии.



В работе использовали 0,1 М этанольный раствор реагента и водно-этанольный раствор (3:7) ДАМ, которые готовили растворением их точной навески. Раствор никеля(II) готовили из $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ растворением точной навески в воде. Для создания необходимой кислотности использовали ацетатно-аммиачные буферные растворы. Все синтезированные реагенты имеют классификации не ниже ч.д.а.

Для установления комплексообразования ионов никеля(II) с этим реагентами сняты спектры поглощения комплекса в

зависимости от кислотности среды. Установлено, что оптимальное условие комплексообразования pH = 5, λ = 404 нм. Для полного связывания никеля(II) в комплекс необходим двухкратный избыток реагента. Изучено влияние времени и температуры. Комплекс образуется моментально и устойчив до 60 ^{0}C. Методами изомолярных серий и Старика-Барбанеля определено соотношение реагирующих компонентов, состав комплекса соответствует Ni(II):R:ДАМ=1:2:1. Молярный коэффициент равен 8750. Подчиняемость закону Бера соблюдается при концентрациях 0,23–2,78 мкг/мл Ni(II). Вычислена константа устойчивости комплекса lgβ = 8,79 ±0,06.

Исследовано влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на комплексообразование никеля(II) с реактивом. Определению практически не мешают щелочные, щелочно-земельные и некоторые переходные элементы, а также F^- и HPO_4^{2-}. Ионы Ca(II), Ba(II), Mn(II), Cr(III), Sn(IV), Ga(III), In(III), Zr(IV) не влияют на комплексообразование Установлено, что комплекс NiR-ДАМ устойчивее, избирательнее и чувствительнее, чем NiR. Благодаря этим характеристикам разработанную методику можно применить для определения никеля(II) в различных природных объектах.

1. Jagasia P.V., Dave D.P. Sequential separation and spectrophotometric determination of cobalt and nickel using α-oximinoacetoacetanilidebenzoylhydrazone // Journal of the Indian chemical society. 2003., V. 80., № 2., P. 145–146.

3. Suresh K.K., Lokanathsw A.B., Prabhakara R.S., Chiranjeevi P. Spectrophotometric determination of nickel using a new chromogenic reagent in plant leaves // International journal of environmental studies. 2004., V. 61., № 6., P. 719–726.

4. Самарина Т.О., Иванов В.М., Фигуровская В.Н. Оптические и цветометрические характеристики комплексов переходных металлов с 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислотой в присутствии поверхностноактивных веществ // Журнал аналитической химии. 2012., Т. 67., № 4., С. 364–372.

4. Бородкин В.Ф. Химия красителей. М.: Изд.«Химия». 1981., 248 с.

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ С ЭТИЛОКСИБЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ

М.Х. Мутузова

Чеченский государственный университет, г. Грозный, Россия

maret.magomadova.1975@mail.ru

Получены комплексные соединения Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+} с 2-этоксибензойной (2-EtOBenzH) и 2,4,6-триэтоксибензойной (2,4,6-EtOBenzH) кислотами, состав которых соответствует формулам $[Ln(2\text{-}EtOBenz)_3(H_2O)_2]\cdot 6H_2O$ и $[Ln(2,4,6\text{-}EtOBenz)_3(H_2O)_3]\cdot 3H_2O$, где Ln – соответствующий ион лантаноида.

Методом термогравиметрии определены области термостабильности комплексных соединений: 110–240 °С для $Ln(2\text{-}EtOBenz)_3$, 110 – 300 °С для $Ln(2,4,6\text{-}EtOBenz)_3$.

По данным ИК-спектров установлено, что карбоксильная группа лигандов координирована с ионом лантаноида бидентатно ($\Delta\nu(COO^-)$ меньше 200 $см^{-1}$). Этокси-группы в координации участия не принимают.

На основании измерений интегральной интенсивности люминесценции и квантовых выходов установлено, что наибольшей интенсивностью люминесценции обладает комплекс $[Tb(2\text{-}EtOBenz)_3(H_2O)_2]\cdot 6H_2O$.

На основании анализа расщепления переходов в спектрах люминесценции комплексов европия(III) установлено, что в комплексах с 2-EtOBenzH координационный узел имеет кубическую симметрию, с 2,4,6-EtOBenzH – ромбическую симметрию.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ЛЮМИНИСЦИРУЮЩИХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЕРБИЯ(III) С ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Д.Ю. Нестерова, А.И. Офлиди, М.А. Назаренко
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
Dasha.nesterova2105@mail.ru

В настоящее время электрохимический синтез является перспективным и доступным методом получения координационных соединений. Особый интерес представляет создание новых комплексных соединений на основе лантаноидов с ароматическими карбоновыми кислотами, обладающих люминесцентными свойствами. Из проведенных ранее иследований выявлено, что эффективными люминофорами являются координационные соединения тербия(III) с различными ароматическими кислотами.

Целью данной работы являлся синтез новых комплексных соединений Tb^{3+} с фторсодержащиими ароматическими кислотами (2,3,5,6-тетрафтор-4-(трифторметил)фенилуксусной кислотой, пентафторфенилуксусной кислотой, 4-метилтетрафторбензойной кислотой, 2,3,4,5-тетрафторбензойной кислотой). Синтез проходил по методу растворимого анода в неводной среде. Для увеличения квантового выхода люминесценции разумно получать безводные комплексные соединения, так как вода является тушителем люминесценции.

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

Полученные комплексные соединения тербия(III) люминесцируют при комнатной температуре. По данным спектрам люминесценции установлено, что интенсивность комплексного соединения Tb^{3+} с пентафторбензойной кислотой выше, чем с остальными лигандами.

КООРДИНИРОВАНИЕ 5,7-ДИМЕТИЛ-2,4,8,10-ТЕТРААЗАБИЦИКЛО[4.4.0]ДЕКАН-3,9-ДИОНА НИТРАТОМ НЕОДИМА(III)

Е.Е. Нетреба[1], В.В. Крымова[1], Н.В. Сомов[2]

[1]Таврическая академия 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

Координационные соединения с лигандами, относящимися к бициклическим бисмочевинам (ББМ) деканового ряда, в данный момент времени не получены и не описаны. Один из таких лигандов – 5,7-диметил-2,4,8,10-тетраазабицикло[4.4.0]декан-3,9-дион ($C_8H_{14}N_4O_2$, L). 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).

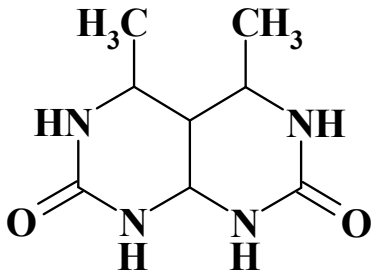


Рис. 1. L

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 L по отношению к f-металлам, проведен синтез нового координационного соединения $[Nd(C_8H_{14}N_4O_2)(H_2O)_2(NO_3)_3]_2$ (I) (см. рисунок 2), путем взаимодействия нитрата неодима(III) с лигандом в среде ацетона. Полученный комплекс исследован методом прямого рентгеноструктурного анализа: кристаллы моноклинные, *P2₁/c*, a = 6,74300(10) Å, b = 23,1329(4) Å, c = 12,0341(2) Å, β = 103,620(2)°, V = 1824,35(5) Å^3, $\rho_{выч}$ = 2,055 г/см^3, *Z* = 2 (*R*-фактор (*I* > 2σ(*I*)): R_1 = 0,0296, wR_2 = 0,0613); *R*-фактор по всем отражениям: R_1 = 0,0303, wR_2 = 0,0615.

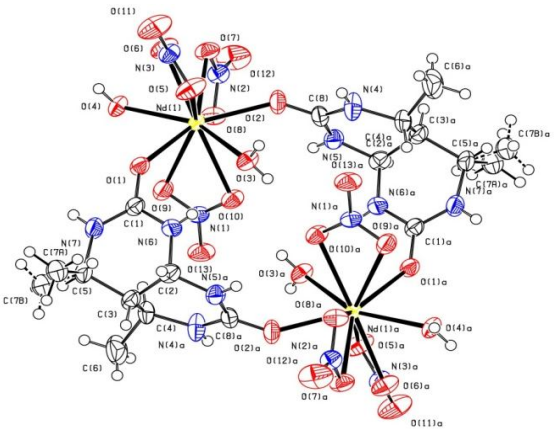


Рис. 2. Атомно-молекулярная структура I

По данным рентгеноструктурного анализа соединение I представляет собой биядерно-билигандный, центросимметричный комплекс катиона церия(III) с двумя молекулами органического лиганда, связанными операцией центра симметрии, бидентантными нитрат-анионами и двумя молекулами воды (см. рисунок 2). Координационный полиэдр атома неодима представляет из себя неправильный десятивершинник в виде искажённой пентагональной антипризмы. Расстояние между атомами лантанидов составляет: Nd···Nd = 7,2388(4) Å.

Работа выполнена при поддержке грантов Государственного Совета Республики Крым № п593-1/18 от 06.02.18 г.

1. Netreba 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., P. 723–737.

2. Netreba E.E., Shabanov S.V., Velikozhon A.A., Somov N.V. The novel dinuclear complex tetraaquahexakis(nitrato-o,o')bis(2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]octane-3,7-dione-o,o')-dipraseodymium(III): Synthesis and crystal structure // Russian journal of coordination chemistry. 2016., V. 42., № 6., P. 367–371.

3. Netreba 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.

СИНТЕЗ НОВОЙ НОНАБИСМОЧЕВИНЫ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНОГО ЛИГАНДА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОАКТИВНЫХ КОМПЛЕКСОВ

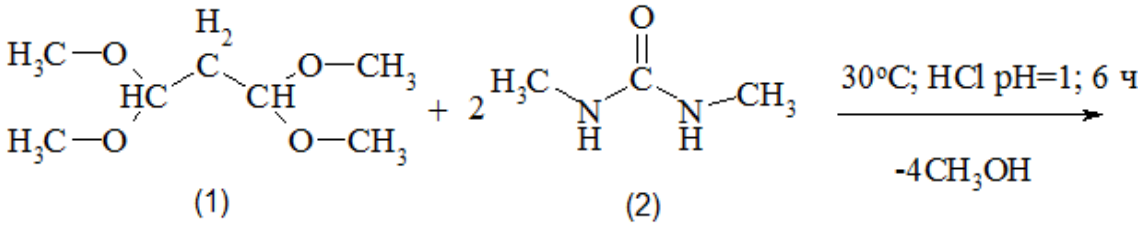
Е.Е. Нетреба[1], В.В. Крымова[1], Н.В. Сомов[2]

[1]Таврическая академия Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского, г. Симферополь, Россия

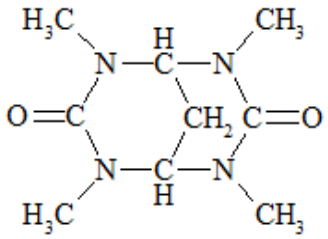
[2]Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, Россия

evgtnu@gmail.com

Известно [1, 2], что координационные соединения бициклических бисмочевин представляют интерес как перспективные росторегуляторы растений и животных. В настоящей работе предлагается синтез новой девятичленной бициклической мочевины, которая может быть использована для получения новых координационных соединений. 1,1,3,3-тетраметоксипропан **1** вводили в реакцию с *симм*-диметилмочевиной **2**, смесь подкисляли HCl до pH 1, и при 30 °C перемешивали на магнитной мешалке 6 часов. Полученный продукт отфильтровывали и сушили на воздухе.



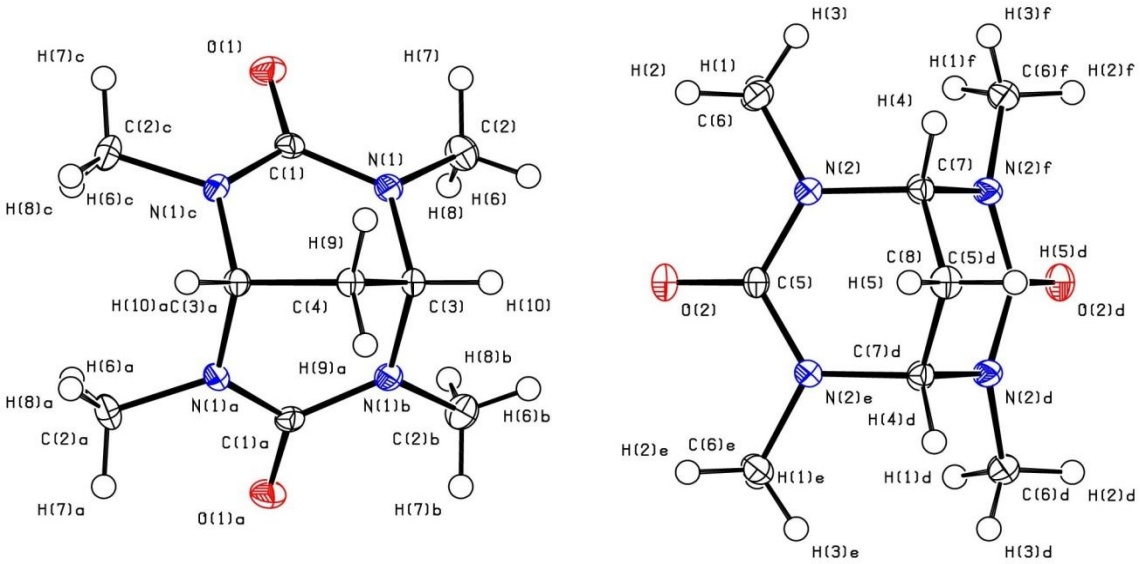
(1) (2)



Полученная бициклическая бисмочевина была охарактеризована с помощью ЯМР ^{1}H (Bruker Avance, 400 MHz, D_2O): триплет при 2,18 м.д. – мостиковый CH_2; 2,92 м.д. – 4 CH_3; синглет при 4,70 м.д. – узловые протоны N–CH–N.

Полученная бисмочевина была также охарактеризована с помощью метода прямого рентгеноструктурного анализа:

кристаллы ромбической сингонии, *Pmmn*, a = 13,8775(2) Å, b = 13,8627(2) Å, c = 5,33710(10) Å, V = 1026,75(3) Å^3, $\rho_{выч}$ = 1,373 г/см^3, Z = 4 (*R*-фактор ($I > 2\sigma(I)$): R_1 = 0,0356, wR_2 = 0,0941); *R*-фактор по всем отражениям: R_1 = 0,0361, wR_2 = 0,0936.



Атомно-молекулярная структура I

По данным рентгеноструктурного анализа соединение I представляет собой симметричное молекулярное соединение, состоящее из двух сопряженных гетероциклических колец, четырех метиламинных групп и двух карбонильных групп.

Работа выполнена при поддержке грантов Государственного Совета Республики Крым № п593-1/18 от 06.02.18 г.

1. Mahbub A. Biopharmaceutical studies of spirobishexahydropyrimidine // Indian journal of experimental biology. 1992., V. 30., P. 1181–1183.

2. Мусатов А.Г. Факторы оптимизации формирования продуктивности растений и качества зерна ярового ячменя и овса // Хранение и переработка зерна. 2007., № 7., С. 38–41.

КООРДИНИРОВАНИЕ 2,4,6,8-ТЕТРАМЕТИЛ-2,4,6,8-ТЕТРААЗАБИЦИКЛО(3.3.1)НОНАН-3,7-ДИОНА НИТРАТОМ ИТТРИЯ

Е.Е. Нетреба[1], В.В. Крымова[1], Н.В. Сомов[2], А.В. Рябинин[2]

[1]Таврическая академия 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

Координационные соединения с лигандами, относящимися к бициклическим бисмочевинам (ББМ) нонанового ряда, в данный момент времени не получены и не описаны. Один из таких лигандов – 2,4,6,8-тетраметил-2,4,6,8-тетраазабицикло(3.3.1)-нонан-3,7-дион ($C_9H_{16}N_4O_2$, L). 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).

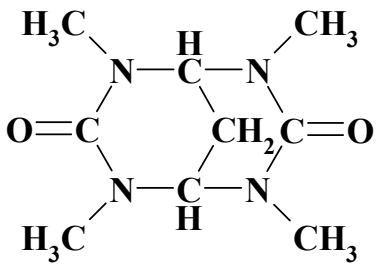


Рис. 1. L

Проведенные ранее исследования [1–2], 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.

С целью изучения координирующих свойств L по отношению к d-металлам проведен синтез нового координационного соединения – $[Y(C_9H_{16}N_4O_2)(H_2O)(NO_3)_3]_\infty$ (I) (см. рисунок 2) путем взаимодействия нитрата иттрия с лигандом в среде ацетона. Полученный комплекс исследован методом прямого рентгеноструктурного анализа: кристаллы триклинные, $P\bar{1}$, a = 7,2777(4) Å, b = 9,8620(6) Å, c = 12,8857(7) Å, α = 96,528(5)°, β = 98,728(5)°, γ = 99,169(5)°, V = 893,40(9) Å^3, $\rho_{выч}$ = 1,878 г/см^3, Z = 2 (*R*-фактор ($I>2\sigma(I)$): R_1 = 0,06, wR_2 = 0,0794); *R*-фактор по всем отражениям: R_1 = 0,0913, wR_2 = 0,0874.

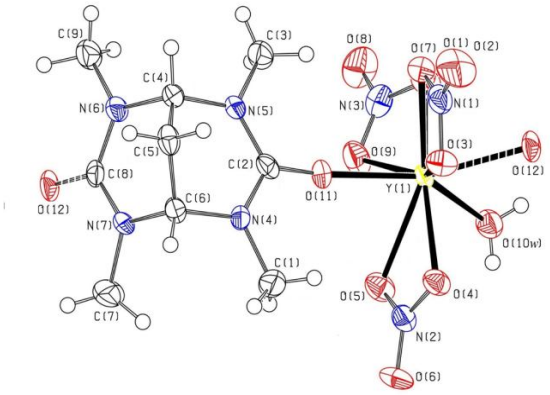


Рис. 2. Атомно-молекулярная структура I

По данным рентгеноструктурного анализа соединение I представляет собой координационный полимер состава $[Y(C_9H_{16}N_4O_2)(H_2O)(NO_3)_3]_\infty$. Координационный полиэдр иттрия представляет собой искаженную гексагональную бипирамиду, одна вершина которой раздвоилась – O(10*w*) и O(12), в основании пирамиды находятся атомы кислорода трех нитрат-анионов – O(1)O(3)O(4)O(5)O(7)O(9), расстояние от каждого из них до формируемой плоскости составляет: O(1) – 0,330(2) Å, O(3) – 0,093(2) Å, O(4) – 0,378(2) Å, O(5) – 0,173(2) Å, O(7) – 0,646(2) Å, O(9) – 0,428(2) Å. В вершинах бипирамиды располагаются два карбонильных атома кислорода O(11) и O(12) органических лигандов и атом кислорода O(10*w*) одной молекулы воды. Углы между вершинами бипирамиды составляют: O(11)Y(1)O(10*w*) – 141,9(1)°, O(10*w*)Y(1)O(12) – 70,8(1)°, O(12)Y(1)O(11) – 147,0(7)°. Координационное число иттрия равно 9. Расстояние Y…Y в полимере составляет 9,8620(8) Å.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания высшим учебным заведениям и научным организациям в сфере научной деятельности, проект №3.6502.2017/БЧ.

1. Netreba 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., P. 723–737.

2. Акыев Д. Пространственное и электронное строение бициклических бисмочевин и их комплексов : автореф. дис. на соискание науч. степени канд. хим. наук : спец. 02.00.03 «Органическая химия», 02.00.04 «Физическая химия»: Москва. 1990., 24 с.

УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОНОВ, ПРОИЗВОДНЫХ ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ К УФ-ИЗЛУЧЕНИЮ

В.М. Никольский[1], Н.И. Лукьянова[1], Т.И. Смирнова[2], Л.А. Новикова[1]

[1]Тверской государственный университет, г. Тверь, Россия
[2]Тверская государственная сельскохозяйственная академия, г. Тверь, Россия
p000797@mail.ru

Комплексоны широко используются в химической промышленности, в фармации и сельском хозяйстве. Около 40% мирового производства комплексонов, составляющего 200 тыс. тонн в год, приходится на этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТУК), которая не разлагается под действием УФ-света и тем самым загрязняет окружающую среду. К числу комплексообразующих веществ, способных быстро разлагаться под действием УФ-излучения, относятся комплексоны, производные янтарной кислоты (КПЯК): иминодиянтарная кислота (ИДЯК), этилендиаминдиянтарная кислота (ЭДДЯК) и транс-1,2-диаминоциклогександиянтарная кислота (ДЦГДЯК) [1].

Изучена деструкционная способность комплексонов, производных янтарной кислоты (ИДЯК, ЭДДЯК, ДЦГДЯК) и комплексонов, производных уксусной кислоты (ЭДТУК и ИДУК) [2].

Пробы растворов изученных комплексонов после экспонирования в УФ-излучении дали положительный результат с реактивом Несслера на присутствие ионов аммония. Этот факт является свидетельством реакции дезаминирования исследуемых лигандов.

Методом комплексонометрического титрования определена остаточная концентрация хелатирующих веществ после частичной деструкции исходных лигандов. Частичную деструкцию КПЯК подтвердили и результаты ИК-спектроскопического исследования.

На рисунках 1 и 2 приведены ИК-спектры пропускания П (%) ЭДДЯК и ДЦГДЯК и продуктов их фотодеструкции.

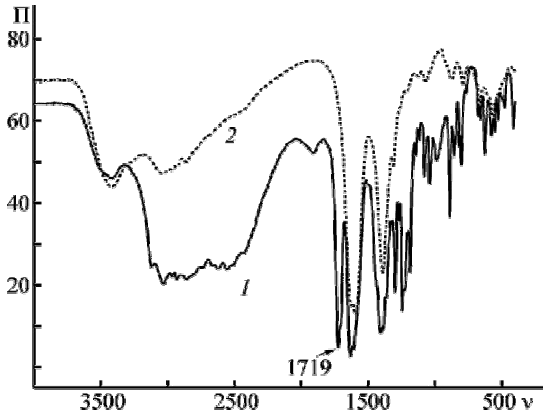


Рис. 1. ИК-спектры пропускания П (%) ЭДДЯК (1) и продуктов ее фотодеструкции (2), ν – волновое число ($см^{-1}$)

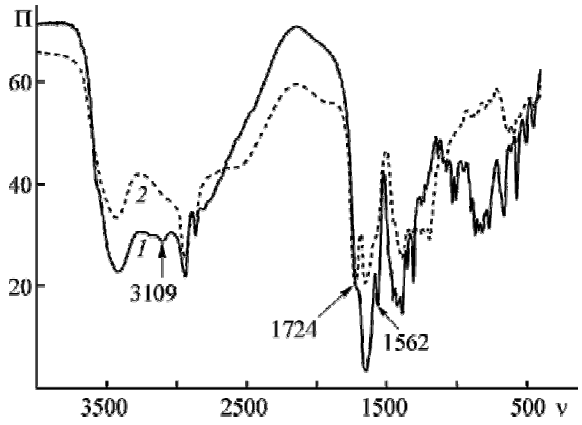


Рис. 2. ИК-спектры пропускания П (%) ДЦГДЯК (*1*) и продуктов ее фотодеструкции (*2*), ν – волновое число ($см^{-1}$)

Идентификация некоторых основных продуктов деструкции была осуществлена методом одномерной бумажной хроматографии. Обнаруженные продукты распада ИДЯК, ЭДДЯК и частично ДЦГДЯК (аминокислоты, карбоновые кислоты, ионы аммония) не только нетоксичны для микроорганизмов, растений, животных, но являются для них естественными метаболитами и могут успешно поглощаться зелеными растениями и микроорганизмами из почвы и водных сред.

1. Loginova E.S., Nikol’skii V.M. Biodegradable chelating agents. effect of optical isomerism on the physicochemical characteristics // Russian journal of physical chemistry B. 2017., V. 11., № 4., P. 708–713.

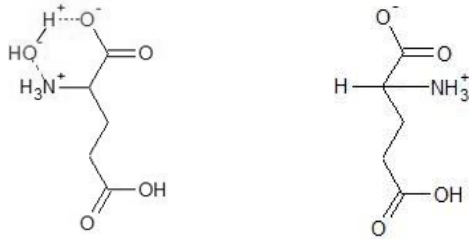
2. Smirnova T.I., Khizhnyak S.D., Nikol’skii V.M., Khalyapina Ya.M., Pakhomov P.M. Degradation of complexons derived from succinic acid under UV-radiation // Russian journal of applied chemistry. 2017., V. 90., № 4., P. 507–511.

СПЕКТРОСКОПИЯ ОПТИЧЕСКИХ ИЗОМЕРОВ АМИНОКИСЛОТ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

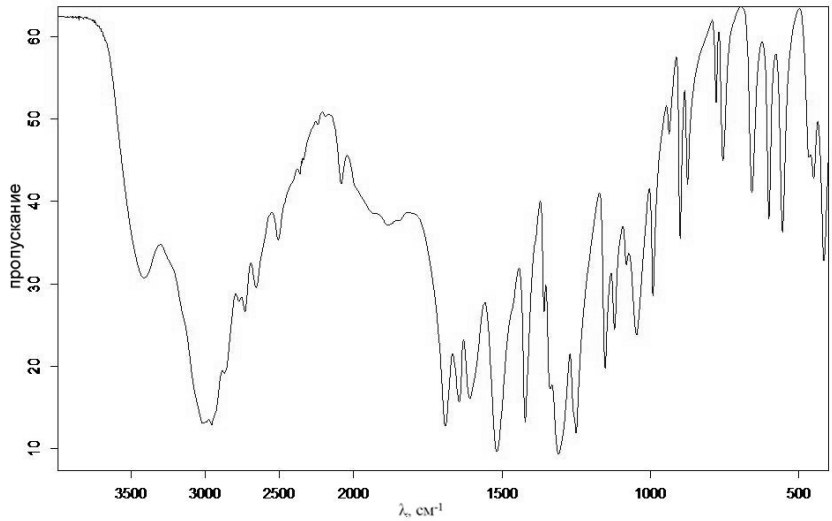
В.М. Никольский, Е.С. Биберина, Е.С. Волчкова, Л.А. Новикова
Тверской государственный университет, г. Тверь, Россия
jeniatver@inbox.ru

Сняты ИК-спектры аминокислот: L-аспарагиновой, L-глутаминовой, D,L-глутаминовой и соответствующих им комплексонов: L-N-(карбоксиметил)аспарагиновой (L-КМАК), D-N-(карбоксиметил)аспарагиновой (D-КМАК). При сравнении ИК-спектров порошкообразных L-глутаминовой кислоты и D,L-глутаминовой кислоты фирмы «Reanal» (Венгрия) установлено, что в твердом состоянии они имеют бетаиновую структуру. Это подтверждается полосой поглощения в спектрах обоих изомеров при 1615 $см^{-1}$. Более выраженная полоса при 1376 $см^{-1}$ у L-изомера подчеркивает наличие цвиттер-иона ($-^{+}NH_2$-CHRCOO^{-}), способного образовывать водородные связи [1]. В работе [2] отмечалось, что наличие полосы поглощения при 1710 $см^{-1}$ и двух полос поглощения при 3468 $см^{-1}$ и 3572 $см^{-1}$ в D-изомере свидетельствует о том, что в его составе присутствует первичная аминогруппа с присоединенным ионом водорода α-карбоксильной группы и α-карбоксильная группа в диссоциированной форме, тогда как у L-изомера указанные полосы поглощения отсутствуют. В нашем случае указанные полосы наблюдаются в спектре D,L-изомера и 2 полосы поглощения в области 3200–3600 $см^{-1}$ в спектре D-КМАК.

Это может быть объяснено тем, что в L-изомере образуется замкнутый цикл ионизированной α-карбоксильной группы и протонированной аминогруппы за счет образования внутримолекулярных водородных связей с молекулой воды [3], как и у L-КМАК.



При исследовании ИК-спектра порошкообразной L-аспарагиновой кислоты фирмы «Reanal» (см. рисунок) и ее производного L-КМАК установлено, что в твердом состоянии они имеют бетаиновую структуру. Это подтверждается наличием полосы поглощения при 1610 $см^{-1}$ и 1612 $см^{-1}$ соответственно. В ИК-спектрах обоих соединений отсутствует полоса поглощения в районе 1740–1750 $см^{-1}$, что указывает на то, что протон локализован не при карбоксилат-ионе, а при аминогруппе, что служит дополнительным доказательством наличия бетаиновой структуры. Полосы поглощения при 1418 $см^{-1}$ и 1409 $см^{-1}$ соответственно свидетельствуют об образовании водородных связей. Это может быть объяснено образованием замкнутого цикла ионизированной α-карбоксильной группы и протонированной аминогруппы с молекулой воды за счет внутримолекулярных водородных связей.



ИК-спектр L-аспарагиновой кислоты

1. Loginova E.S., Nikol’skii V.M. Biodegradable chelating agents. Effect of optical isomerism on the physicochemical characteristics // Russian journal of physical chemistry B. 2017., V. 11., № 4., P. 708–713.

2. Митрофанова Н.Д. Автореф. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1966.

3. Schwarzenbach G. Der chelateffect // Helv. Chim. Acta. 1952., V. 35., № 7., P. 2344–2359.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОВМЕСТНОГО ВНЕДРЕНИЯ CO_2 И EtNCS ПО СВЯЗЯМ Re-O(PR^I) И ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОДУКТА ВНЕДРЕНИЯ ПРИ ДЕЙСТВИИ MeCN

Н.А. Овчинникова, И.Л. Еременко, Г.А. Киракосян, А.С. Паршаков, Н.А. Минаева

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

talan44@mail.ru

Нами найдено, что присоединение EtNCS при образовании продукта карбоксилирования $Re_4O_6(OPr^i)_{10}$(1) (с участием EtNCS) происходит обратимо. Это подтверждено ИК- и ЯМР-спектроскопией, а также данными химического анализа.

Так, например, в ИК-спектре перекристаллизованного из MeCN продукта внедрения отсутствуют полосы, отвечающие ν(C=O) [1695см$^{-1}$] карбаматного лиганда, а также колебания ν (S-C=N) [1590 и 1638 см $^{-1}$] и ν (C=S) [1150 и 1180 см $^{-1}$], характерные для внедренных изотиоцианатных фрагментов.

К такому же выводу приводят данные спектров ^{1}H и ^{13}C ЯМР, согласно которым сигналы Et-групп внедренных EtNCS-фрагментов отсутствуют (см. таблицу).

Таблица 1

Данные спектров ЯМР

Образец	^{1}H	^{13}C
$Re_4O_6(OPr^i)_{10}$ в CD_3CN(1)	1,15 (д, J = 6,1 гц, CH_3), 3,95 (ушир, с, CH)	24,45 (CH_3)
Продукт реакции $Re_4O_6(OPr^i)_{10}$ с EtNCS и CO_2 в CD_3CN(2)	1,14 (д, J = 6,1 гц, CH_3), 1,44 (д, J = 6,1 гц, CH_3), 2,38 (с, CH_3, (CH_3CN)), 3,91 (септет, J = 6,1 гц, CH), 5,02 (септет, J = 6,1 гц, CH), 6,11 (т, JN—H = 52,3 гц, NH4), 6,37(т, JN—H = 52,8 гц, NHxR),	19,53 (CH_3 (CH_3CN)), 20,53 (CH_3), 24,51 (CH_3), 63,47 (CH), 79,64 (CH), 178,56 (C(O)O)

Отметим, что подобные превращения почти не исследованы. Так, почти единичным примером внедрения по связи переходный металл–алкоксогруппа до недавнего времени оставалось мономолекулярное внедрение диоксидов углерода (или серы) по одной из связей Ta–O(Et) пентаэтоксида тантала [2], а известный из литературы случай гетеромолекулярного внедрения, описанный в работе японских исследователей, посвящен совместному внедрению CO_2 и PhNCO по связи La–O(R) в соотношении 1:1 [3].

Недавно нам удалось получить любопытные результаты, реализовав гетеромолекулярное внедрение на основе присоединения к $Re_4O_6(Me)_{12}$ сочетаний изо(тио)цианатов (или дигексилкарбодиимида) с диоксидом углерода [4].

В частности, при гетеромолекулярном внедрении диоксида углерода и карбодиимида (в соотношении 1:2) обнаружена возможность варьировать число связей Re–OMe, которые будут участвовать в этом процессе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №.15-03-08685).

1. Овчинникова Н.А.,. Мартынова Е.А,. Минаева Н.А,. Эллерт О.Г. Синтез карбоксилатных производных молибдена и вольфрама на основе совместного внедрения CO_2 с PhNCS или дициклогексилкарбодиимида по связи M–C1 // Неорг. материалы. 2013., Т. 49., № 6., С. 680–685.

2. Овчинникова Н.А., Глушкова М.А., Буслаев Ю.А. Внедрение двуокисей углерода и серы по связи Ta–O(R) пентаэтоксида тантала // Коорд. хим. 1979., Т. 2., № 2., С. 386–389.

3. Hiroshi A., Shohei I. Lanthanoid complex as a novel carbon dioxide carrier for the carboxylation of active methylene compounds under mild conditions // Journal of the chemical society, chemical communications. 1994., № 10., P. 1197–1201.

4. Овчинникова Н.А., Дробот Д.В., Еременко И.Л., Мулюкина В.А. и др. Внедрение диоксида углерода в сочетании с RNCS, где R =Et, Ph, или N,N'-дигексилкарбодиимидом по связям Re–O(R) // Журн. неорг. хим. 2018., Т. 63., № 2., С. 180–186.

ГЕТЕРОМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВНЕДРЕНИЕ CO_2 И Bu^tNCO ПО СВЯЗЯМ M–O(R) ОКСОИЗОПРОПОКСИДА РЕНИЯ

Н.А. Овчинникова, И.Л. Еременко, Г.А. Киракосян, Н.А. Минаева, А.С. Паршаков

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

talan44@mail.ru

Ранее мы обнаружили возможность реализации необычного способа присоединения лигандов — гетеромолекулярного внедрения сочетаний диоксида углерода с этилизо(тио)цианатом или N,N[1]-дигексилкарбодиимидом по связям Re–O(R) [1].

С помощью методов ИК-, ЯМР ^{1}H-спектроскопии и химического анализа установлено, что взаимодействие оксоизопропоксида рения с трет-бутилизоциантом при трехчасовом барботаже диоксида углерода в среде дихлорэтана и ацетонитрила (10:1) при температуре кипения реакционной смеси приводит к образованию продукта карбоксилирования оксоизопропоксида рения на основе совместного внедрения трет-бутилизоцианта и диоксида углерода по связи M–O(R) в соотношении 2:1.

Так, в ИК-спектре продукта реакции обнаружены полосы поглощения, характерные для ν(C=O) карбоксилатного лиганда при 1704 $см^{-1}$, а также ν(C=N) при 1600 и 1604 $см^{-1}$ внедренных третбутильных фрагментов, что в совокупности с приведенными ниже данными по исследованию гидролиза продукта внедрения позволяет предложить следующую схему реакции:

$$Re_4O_6(OPr^i)_{10} + 2\ t\text{-}BuNCO + CO_2 \text{ -----> } (OPr^i)_9O_6Re_4\{OC(O)[N(t\text{-}Bu)C(O)]_2OPr^i\}$$

Наличие в спектре ЯМР ^{1}H, полученного из эфирной вытяжки продукта щелочного гидролиза комплекса, перерастворенной в CD_3CN, двух интенсивных триплетов равной интенсивности в области 2 м.д. соответствует сигналам двух трет-бутильных фрагментов.

Положение этих сигналов характерно для этих фрагментов в случае их включения в шестичленные гетероциклы, что дает основание утверждать, что наши предположения о характере присоединения внедренных лигандов в молекуле верны.

Таким образом, можно сделать вывод о внедрении по связи рений-алкоксогруппа цепочки, образованной двумя третбутилизоцианатными и одним карбоксилатным фрагментами.

Иными словами, в работе осуществлена внутримолекулярная конденсация на основе совместного внедрения сочетаний третбутилизоцианата и диоксида углерода в оксоизопропоксид рения, что позволило реализовать в одну стадию прямой метод сборки карбоксилированных лигандов.

Следует отметить, что проведенные реакции и последующая циклизация внедренных фрагментов протекают аналогично тому, как это наблюдалось нами ранее при реакциях моно- и мультиплетного внедрения по связи металл-галоген для представителей переходных металлов V–VII групп периодической системы [2, 3].

Обращает на себя внимание тот факт, что в ИК-спектрах продукта внедрения, помимо полос поглощения, определяющих способы присоединения лигандов в молекуле, обнаружены дополнительные сигналы в области, характерной для колебаний связей M–O (530–420 $см^{-1}$) и M–N (600–730 $см^{-1}$).

Одновременное присутствие в спектре продукта реакции этих колебательных характеристик является неоспоримым свидетельством образованиия в результате совместного внедрения трет-бутилизоцианата и диоксида углерода в $Re_4O_6(OPr^i)_{10}$ межмолекулярных ассоциатов.

1. Овчинникова Н.А. Дробот Д.В., Еременко И.Л., Мулюкина В.А. и др. Внедрение диоксида углерода в сочетании с RNCS, где R = Et, Ph, или N,N'-дигексилкарбодиимидом по связи Re–O(R) // Журн. неорг. хим. 2018., Т. 63., № 2., С. 180–186.

2. Овчинникова Н.А., Глушкова М.А., Буслаев Ю.А. Внедрение двуокисей углерода и серы по связи Ta-O(R) пентаэтоксида тантала // Коорд. хим. 1979., Т. 2., № 2., С. 386–389.

3. Овчинникова Н.А., Мартынова Е.А,. Минаева Н.А и др. Синтез карбоксилатных производных молибдена и вольфрама на основе совместного внедрения CO_2 с PhNCS или дициклогексилкарбодиимида по связи M–C1 // Неорг. материалы. 2013., Т. 49., № 6., С. 680–685.

ВНЕДРЕНИЕ CO_2 В СОЧЕТАНИИ С PhNCS ИЛИ PhNCO В $Ti(OPr^i)_4$ ПО ДАННЫМ ЯМР

Н.А. Овчинникова, Г.А. Киракосян, И.Л. Еременко
Институт общей и неорганической химии
им. Н.С.Курнакова РАН, г. Москва, Россия
talan44@mail.ru

Методом ЯМР изучены продукты внедрения CO_2 и PhNCO или PhNCS (в соотношении 1:2) по связи Ti-O(R) в $Ti(OPr^i)_4$, синтез которых описан в [1]. Отнесение спектров ЯМР ^1H и ^{13}C комплексов в растворе в CD_3CN проведено с использованием двумерной спектроскопии (COSY, HSQC, HMBC, DOSY).

Таблица 1

Сигналы ЯМР ^1H и ^{13}C OPr^i-групп в спектрах растворов продуктов внедрения в CD_3CN

		$Ti(OPr^i)_4 + CO_2 + PhNCO$				$Ti(OPr^i)_4 + CO_2 + PhNCS$		
		δ, м.д.				δ, м.д.		
CH_3	^1H	1,39(д)	1,30(д)	1,29(д)	1,16(д)	1,38(д)	1,29(д)	1,13(д, J 6,1 Гц)
	^{13}C	21,12	21,34	21,20	20,80	20,83	21,30	24,62
CH	^1H	5,26(с)	4,98(с)	5,03(с)	5,04(с)	5,62(с)	4,97(с)	3,90 (дс,J 6,1, 4,4 гц)
	^{13}C	69,56	68,01	70,37	71,71			63,1
OH	^1H							2,51 (д J 4,4 Гц)

Примечание: д – дублет, с – септет, дс – дублет септетов.

Согласно DOSY, из четырех типов OPr^i фрагментов, наблюдаемых в спектре ЯМР ^1H системы $Ti(OPr^i)_4 + CO_2 +$ PhNCO в CD_3CN (таблица), фрагмент с δ ^1H 4,98 (CH) и 1,30 (CH_3) м.д. входит с состав более легкой (и более подвижной) молекулы (коэффициент диффузии $D \sim 2{,}1\times10^{-9}$ м^2/с) по сравнению с остальными OPr^i группами ($D \sim 1{,}55\times10^{-9}$ м^2/с).

Это свидетельствует о том, что в ацетонитрильном растворе происходит отщепление части цепочек, образующихся при внедрении PhNCO и CO_2 по связи Ti–OPr. В результате в

растворе фиксируются, наряду с $[Ti(NPhCO)_nOPr^i]_4$, свободные органические молекулы, не связанные с титаном.

Спектры ЯМР ^1H продуктов внедрения в системе $Ti(i\text{-}OPr)_4$ + PhNCS + CO_2 в CD_3CN содержат сигналы трех типов OPr^i фрагментов (таблица). Анализ спектра DOSY показал, что сигналы с δ 1,13 и 3,9 м.д. соответствует изопропоксидной группе, входящей в состав более подвижной (легкой) органической молекулы ($D \sim 3{,}2\times10^{-9}$ м^2/с) по сравнению с остальными OPr^i группами ($D \sim 2{,}04\times10^{-9}$ м^2/с).

Характер мультиплетности сигналов ЯМР ^1H и значения хим. сдвигов, соответствующих отщепленной органической молекуле (таблица) позволяет отнести их к молекуле изопропилового спирта. Таким образом, в растворе в CD_3CN происходит частичное отщепление молекулы изопропилового спирта от фрагмента, внедренного по связи Ti–OPr. При этом в спектрах ЯМР ^1H наблюдается сигнал при 8,32 м.д., свидетельствующий об образовании связи N–H. Сигналы ЯМР ^1H других изопропоксидных групп можно отнести к OPr^i, непосредственно связанной с титаном (5,52 м.д., 1,38 м.д.), и к OPr^i, находящейся на конце цепочки после внедрения PhNCS и CO_2 (4,97 м.д., 1,29 м.д.).

О внедрении молекулы CO_2 также свидетельствует наличие в спектрах ЯМР ^{13}C данных систем сигнала с δ ~180 м.д., что дает основание сделать вывод об образовании фрагмента -OC(O)-, внедренного по связи Ti-(OPr^i).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ пр. №15-03-08685.

1. Ovchinnikova N.A., Eremenko I.L., Parshakov A.S., Minaeva N.A., Aleksandrov G.G., Kirakosian G.A., Jakushev I.A., Minin V.V., Dolgushin F.M. Heteromolecular insertion of CO_2 with PhNCO, PhNCS or (Hex)N=C=N(Hex) into Ti-O(R) bonds $Ti(OPr^i)_4$ // 27th Internional Chugaev conference on coordination chemistry. 2017., N. Novgorod., P. 179.

МАСС-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ВНЕДРЕНИЯ CO_2 СОВМЕСТНО С N,N^1-ДИГЕКСИЛКАРБОДИИМИДОМ ИЛИ EtNCS ПО СВЯЗИ Re-OPr^I

Н.А. Овчинникова, И.А. Якушев, И.Л. Еременко
Институт общей и неорганической химии
им. Н.С.Курнакова РАН, г. Москва, Россия
talan44@mail.ru

Обнаружено, что продукты совместного внедрения CO_2 с диимидом или EtNCS по связи Re–OPr^i подвергаются гидролитическому распаду на органическую и неорганическую часть. Изучение таких продуктов проведено методом масс-спектрометрии прямого ввода с ионизацией электрораспылением (ESI-MS, использован масс-спектрометр Simadzu LCMS-2020). Так, в экстракте Et_2O продуктов щелочного гидролиза комплекса, выделенного при гетеромолекулярном внедрении N,N^1-дигексилкарбодиимида и CO_2 в $Re_4O_6(OPr\text{-}i)_{10}$ обнаружено два значимых молекулярных иона с m/z = 267 и 306.

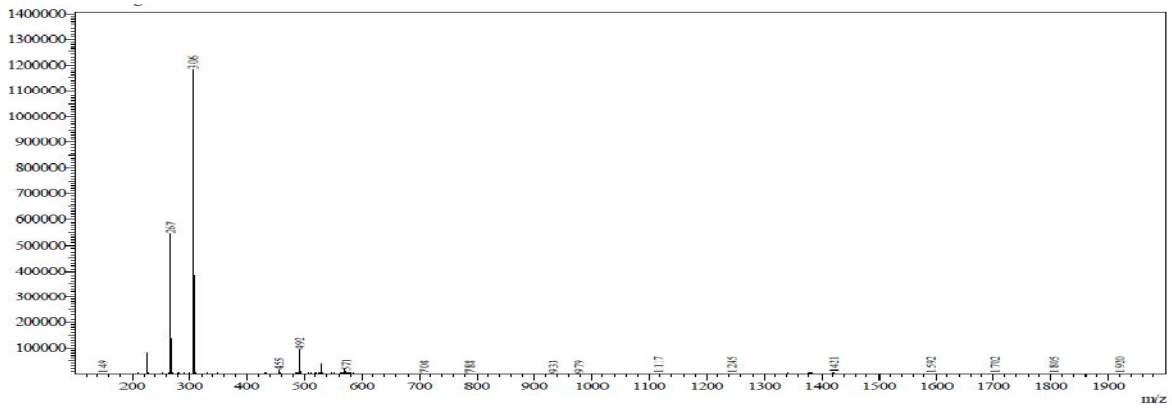


Рис. 1. Масс-спектр Et_2O-экстракта гидролизованного продукта внедрения CO_2 и N,N^1-дигексилкабодиимида в $Re_4O_6(OPr\text{-}i)_{10}$

Примечательно, что один из них – 267 m/z – соответствует гидролизованному иону, который представляет собой фрагмент гетеромолекулярной цепи $-C_6H_{11}N(H)C(=O)N(H)C_6H_{11}(C=O)O-$, существования которого можно было ожидать, согласно наличию среди продуктов реакции кристаллов гидролизованного N,N^1-дициклогексилкарбодиимида состава $C_6H_{11}N(H)C(=O)N(H)C_6H_{11}$, строение которого установлено РСА. Полученные данные могут

служить подтверждением внутрисферной конденсации кабодиимида и CO_2 при совместном внедрении по связи Re–O(R).

При исследовании возможности внедрения EtNCS и CO_2 в $Re_4O_6(OPr\text{-}i)_{10}$ в масс-спектре гидролизованного продукта реакции обнаружен единственный значимый пик – 276 m/z, соответствующий иону, $[N(Et)C(S)OC(=O)N(Et)C(S)\text{-}OPr^i]^+$, образовавшемуся в результате внедрения лигандов обоих типов.

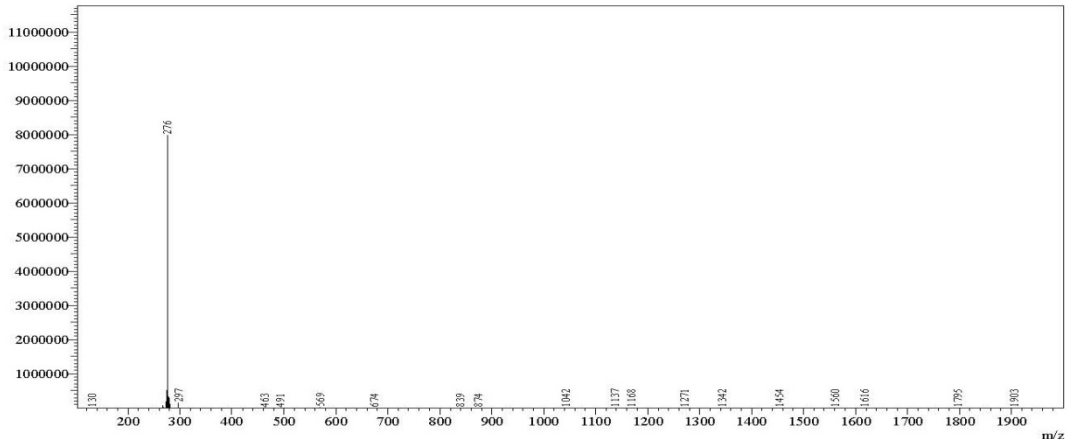


Рис. 2. Масс-спектр экстракта Et_2O гидролизованного продукта внедрения CO_2 и EtNCS в $Re_4O_6(OPr\text{-}i)_{10}$.

В итоге, анализ результатов масс-спектропических исследований показывает, что в обоих случаях наблюдается цепочечное внедрение по связи $Re–OPr^i$ двух типов, приводящее к сочетанию двух внедренных органических фрагментов и одного карбоксилатного.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ пр. №15-03-08685.

1. Ovchinnikova N.A., Eremenko I.L., Parshakov A.S., Minaeva N.A., Aleksandrov G.G., Kirakosian G.A., Jakushev I.A., Minin V.V., Dolgushin F.M. Heteromolecular insertion of CO_2 with PhNCO, PhNCS or (Hex)N=C=N(Hex) into Ti–O(R) bonds $Ti(OPr^i)_4$ // 27th Internional Chugaev conference on coordination chemistry. 2017., N. Novgorod., P. 179.

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НОВОГО ГИДРАЗОНА НА ОСНОВЕ РЕАКТИВА ЖИРАРА Т И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

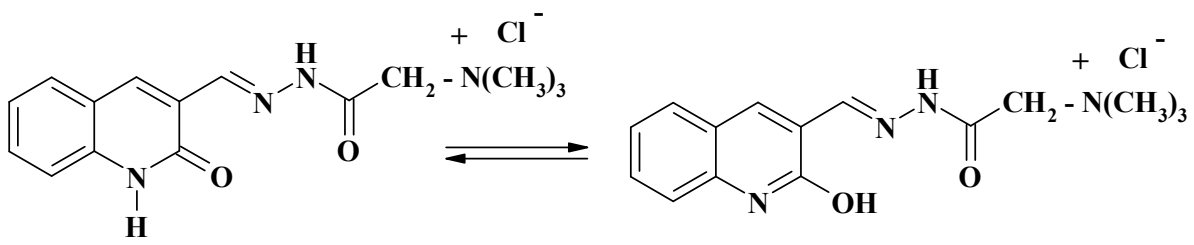
Л.Д. Попов, Ю.П. Туполова, О.И. Аскалепова, И.Н. Щербаков, В.А. Четверикова, Е.В. Иванникова

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

ldpopov@mail.ru

Проведен синтез и физико-химическое исследование нового водорастворимого ацилгидразона – продукта конденсации 2-оксо-3-формилхинолона и реактива Жирара Т. Строение и свойства соединения исследованы методами ИК-, ЯМР-, электронной спектроскопии и потенциометрии.

Ацилгидразон может существовать в виде двух основных таутомерных форм: хинолоновой **1а** и гидроксихинолиновой **1б**.

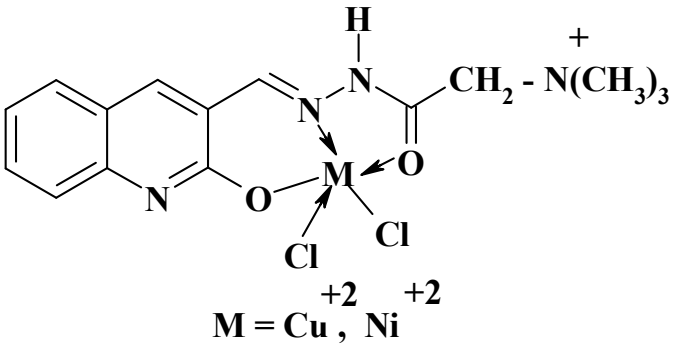


1а **1б**

Для определения наиболее устойчивой формы гидразона **1** было проведено квантово-химическое моделирование пространственного и электронного строения соединения. Оценочными параметрами устойчивости являлись полная и относительная энергии таутомеров в газовой среде. Результаты расчетов показали, что наиболее устойчивой формой является гидразонохинолоновая форма (**1а**), гидроксихинолиновая форма **1б** дестабилизирована относительно формы **1а** на 8,50 ккал/моль. Полученные данные хорошо согласуются с результатами ИК-спектроскопии. Наличие в спектре гидразона двух высокоинтенсивных полос в области 1696 $см^{-1}$ и 1650 $см^{-1}$, отвечающих валентным колебаниям двух С=О групп также указывают на существование гидразона в хинолоновой форме.

Потенциометрическое исследование гидразона показало, что протонирование соединения в кислой среде не происходит, в то время как в щелочной среде реализуются два равновесных состояния с $pK_{a1} = 8,3$ и $pK_{a2} = 9,7$, что указывает на возможность существования гидразона в моно- и дважды депротонированной формах. Это предположение подтверждается результатами изучениями зависимости спектров поглощения гидразона от pH раствора. Форма и положение полос в нейтральной и кислой среде имеют схожий характер, основные различия наблюдаются в щелочной среде.

При взаимодействии с хлоридом меди(II) и никеля(II) происходит переход лиганда в хинолиновую форму с образованием моноядерных комплексов типа 2.



2

На это указывают данные ИК-спектров соединений, в которых, по сравнению со спектром гидразона, наблюдается исчезновение полос поглощения NH- и C=O-групп гетероциклического фрагмента. Смещение в низкочастотную область на 15–20 $см^{-1}$ полос поглощения ν(C=O) и ν(C=N) указывает на координацию к иону металла атома азота азометиновой группы и атома кислорода гидразидного фрагмента. Мономерный характер комплексов подтверждается отсутствием обменного взаимодействия между ионами металлов в температурном интервале 80–300 К.

Работа выполнена в рамках гранта ЮФУ № ВнГр-07/2017-29.

ОПТИЧЕСКИЕ ХЕМОСЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ТРИС-БЕНЗОИЛАЦЕТОНАТА ЕВРОПИЯ(III)

Н.В. Петроченкова[1,2], А.Г. Мирочник[1], Т.Б. Емелина[1], А.А. Сергеев[3]

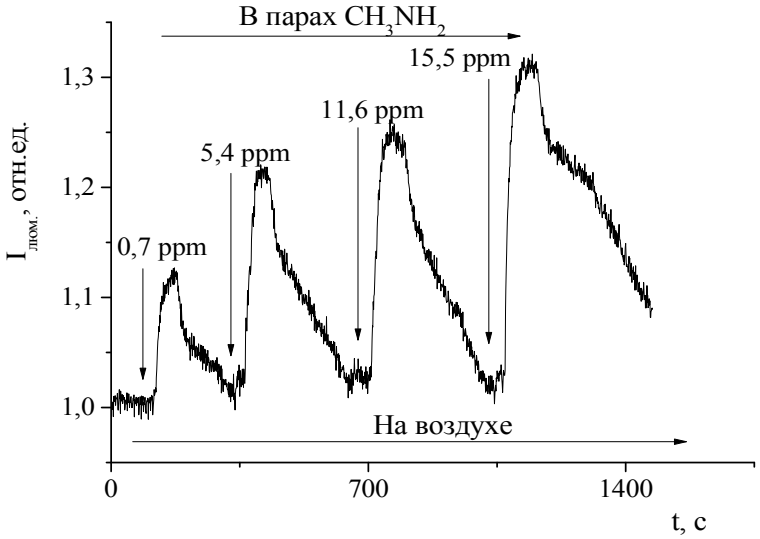
[1]Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия
[2]Морской государственный университет им. адм. Г.И. Невельского, г. Владивосток, Россия
[3] Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН, г. Владивосток, Россия
nvpetrochenkova@mail.ru

В настоящее время проводятся интенсивные исследования в области разработки полифункциональных материалов, обладающих оптическими хемосенсорными свойствами. Одним из перспективных классов соединений для получения оптических хемосенсоров являются лантанидсодержащие комплексные соединения, обладающие люминесцентными свойствами. Люминесцентные лантанидсодержащие комплексные соединения могут быть использованы в качестве оптических хемосенсоров для детектирования анионов, катионов, газов, в том числе паров летучих органических соединений.

Исследованы хемосенсорные оптические свойства трисбензоилацетоната европия $Eu(Ba)_3 \cdot 2H_2O$ (**I**), нанесенного на пластины для тонкослойной хроматографии ПТСХ-АФ-А фирмы Sorbfil.

При действии паров аммиака или метиламина на **I** наблюдается отчетливый оптический отклик: существенное увеличение интенсивности люминесценции Eu(III). Процесс детектирования паров аналитов полностью обратим: после удаления паров аналитов первоначальная люминесценция Eu(III) восстанавливается (см. рисунок).

Возможным механизмом сенсибилизации люминесценции Eu(III) при воздействии паров аналита является возникновение связей между молекулами аналита и воды в коодинационной сфере Eu(III) и, как следствие, ослабление связей между молекулами воды (тушителями люминесценции) и люминесцирующим центром.



Люминесцентный хемосенсорный отклик **I** на пары метиламина

Полученные данные могут быть использованы для разработки сенсорных материалов, обладающих селективной оптической чувствительностью к парам аммиака и аминов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта «Дальний Восток» № 18-3-027.

1. Petrochenkova N.V., Mirochnik A.G., Emelina T.B., Sergeev A.A., Leonov A.A., Voznesenskii S.S. Luminescent amine sensor based on europium(III) chelate // Spectrochimica acta A. 2018., V. 200., P. 70–75.

2. Voznesenskiy S.S., Sergeev A.A., Mirochnik A.G., Leonov A.A., Petrochenkova N.V., Shishov A.S., Emelina T.B., Kulchin Yu.N. Specific features of europium tris- benzoylacetonate sensor response to gaseous ammonia // Sensors and Actuators B: Chem. 2017., V. 246., P. 46–52.

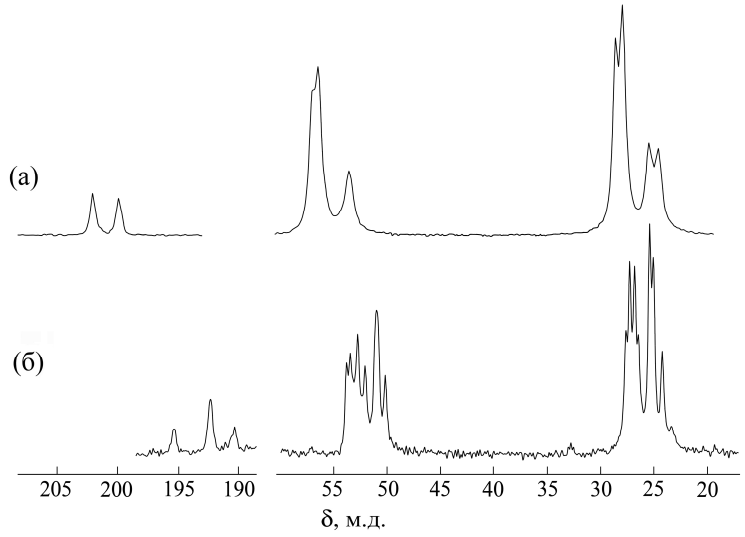
MAS ЯМР ^{13}C И СТРУКТУРА НОВЫХ КОМПЛЕКСОВ СОСТАВА $[Hg_2\{S_2CN(CH_2)_5\}_4]$ И $[Au\{S_2CN(CH_2)_5\}_2]_2[Hg_2Cl_6]$

Т.А. Родина[1], О.В. Лосева[2], А.В. Иванов[2]

[1]Амурский государственный университет,
г. Благовещенск, Россия
[2]Институт геологии и природопользования ДВО РАН,
г. Благовещенск, Россия
t-rodina@yandex.ru

Препаративно выделены, структурно и MAS ЯМР ^{13}C спектрально охарактеризованы новый биядерный *цикло*-пентаметилендитиокарбамат ртути(II), $[Hg_2\{S_2CN(CH_2)_5\}_4]$ (**1**) и супрамолекулярный дитиокарбаматно-хлоридный гетероядерный комплекс $[Au\{S_2CN(CH_2)_5\}_2]_2[Hg_2Cl_6]_2$ (**2**).

MAS ЯМР ^{13}C спектры поликристаллических комплексов **1** и **2**, включающие резонансные сигналы =NC(S)S–, $=NCH_2-$ и $-CH_2-$ групп, указывают на их индивидуальную природу (см. рисунок). Дитиокарбаматные группы, непосредственно участвующие в координации и наиболее чувствительные к структурной функции PmDtc лигандов и природе металла-комплексообразователя, представлены в спектрах двумя (1:1) и тремя (1:2:1) резонансными сигналами ^{13}C.



Спектры MAS ЯМР ^{13}C комплексов **1** (а) и **2** (б); частота вращения образцов 10 кГц; число накоплений 36000/17932, соответственно

Спектральная картина соединения **1** и значения хим.сдвигов =NC(S)S– групп типичны для центросимметричных биядерных дитиокарбаматов ртути(II), включающих пары хелатно-терминальных и тридентатно-мостиковых лигандов [1].

Три сигнала ^{13}C =NC(S)S– групп во втором спектре указывают на более сложную структуру комплекса **2**, включающую четыре неэквивалентных PmDtc лиганда. При этом хим.сдвиги ^{13}C обсуждаемых групп характеризуются существенно меньшими значениями, в сравнении с PmDtc лигандами, связанными с атомами ртути в **1**, и лежат в области дитиокарбаматных групп, координированных золотом [2]. Таким образом, при получении **2** (в результате хемосорбционного связывания золота(III) из раствора свежеосажденным комплексом **1**) все PmDtc лиганды перераспределяются во внутреннюю сферу золота.

Основная структурная единица **1** – центросимметричная биядерная молекула $[Hg_2\{S_2CN(CH_2)_5\}_4]$ (межатомное расстояние Hg–Hg 4,227 Å) – построена из моноядерных фрагментов $[Hg\{S_2CN(CH_2)_5\}_2]$, объединяемых двумя дополнительными связями Hg–S. Структура комплекса **2** включает неэквивалентные катионы $[Au\{S_2CN(CH_2)_5\}_2]^+$ (нецентросимметричные A и центросимметричные B, C) и биядерные анионы $[Hg_2Cl_6]^{2-}$. Пары несимметричных вторичных связей Au···S объединяют изомерные катионы A и B в катионные триады $[A\cdots B\cdots A]^{3+}$ (расстояние Au–Au 3,926 Å) Катионы C во вторичных взаимодействиях не участвуют. Отсюда следует, что формула супрамолекулярного комплекса **2** ионного типа может быть представлена как $[Au\{S_2CN(CH_2)_5\}_2][Au_3\{S_2CN(CH_2)_5\}_6][Hg_2Cl_6]_2$.

1. Иванов А.В., Корнеева Е.В., Буквецкий Б.В., Горян А.С., Анцуткин О.Н., Форшлинг В. Структурная организация дитиокарбаматных комплексов ртути(II) и меди(II) по данным ЭПР, MAS ЯМР (^{13}C, ^{15}N) спектроскопии и рентгеноструктурного анализа // Коорд. хим. 2008., Т. 34., № 1., С. 61–72.

2. Rodina T.A., Ivanov A.V., Gerasimenko A.V., Loseva O.V., Antzutkin O.N., Sergienko V.I. Fixation modes of gold(III) from solutions using cadmium(II) dithiocarbamates. Preparation, supramolecular structure and thermal behaviour of polynuclear and heteropolynuclear gold(III) complexes: Bis(*N,N*-dialkyldithiocarbamato-*S,S*)gold(III) polychlorometallates, $[Au(S_2CNR_2)_2]_nX$ (n = 1: X = $[AuCl_4]^-$; n = 2: X = $[CdCl_4]^{2-}$, $[Cd_2Cl_6]^{2-}$) // Polyhedron. 2012., V. 40., P. 53–64.

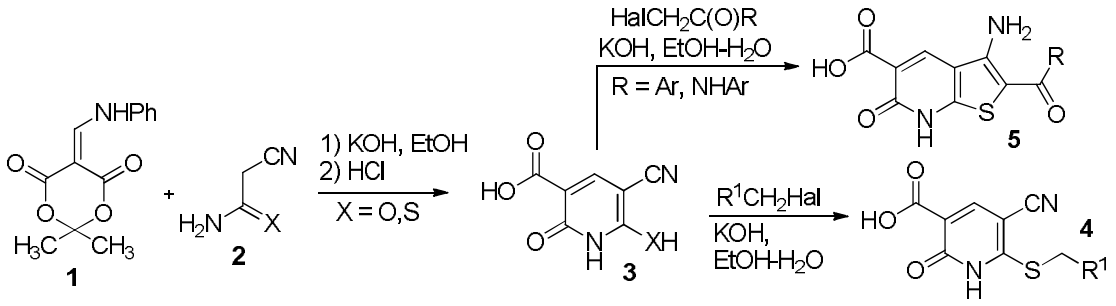
СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

А.А. Русских, В.В. Доценко

Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

Victor_dotsenko_@mail.ru

Известно [1, 2], что комплексные соединения лантанидов с карбоновыми кислотами (гетероциклического ряда, либо имеющими донорные заместители) представляют интерес как перспективные люминофоры. В настоящей работе предлагается синтез новых производных никотиновой кислоты, которые могут быть использованы для получения новых координационных соединений РЗЭ. Метиленактивные нитрилы **1** вводились в реакцию с анилинометилиденовым производным кислоты Мельдрума **2**. Полученные после подкисления реакционной смеси производные никотиновой кислоты **3** (X = S) дополнительно алкилировались по атому серы с образованием, в зависимости от строения алкилирующего агента – либо пиридинов **4**, либо тиено[2,3-b]пиридинов **5**.



1. Kolechko D.V., Kolokolov F.A., Oflidi A.I., Pikula A.A., Panyushkin V.T., Mikhailov I.E., Dushenko G.A. Novel luminescent lanthanides complexes with 1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxylic acid // Doklady chem. 2011., V. 441., № 2., P. 374–378.

2. Kolokolov F.A., Kulyasov A.N., Magomadova M.A., Shapieva K.K., Mikhailov I.E., Dushenko G.A., Panyushkin V.A. Synthesis and luminescent properties of coordination compounds of europium(III), gadolinium(III), and terbium(III) with para-alkyloxybenzoic acids // Russ. J. Gen. Chem. 2016., V. 86., № 5., P. 1209–1211.

СИНТЕЗ И СПЕКТРЫ КРС ХЛОРОКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПАЛЛАДИЯ(IV, II)

А.Б. Салюлев, Э.Г. Вовкотруб

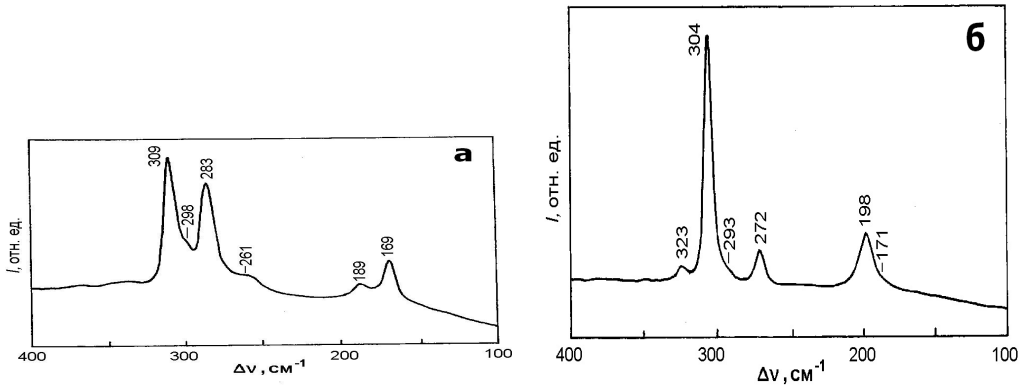
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
г. Екатеринбург, Россия
salyulev@ihte.uran.ru

Исследованы новые возможности получения хлорокомплексов палладия высшего валентного состояния IV, имеющих невысокую термическую устойчивость в присутствии сильного окислителя: жидкого хлора в безводных условиях или газообразного Cl_2 при повышенных давлениях при различных температурах. Образцы солевых плавов, полученные в разных условиях, находящиеся в запаянных кварцевых ячейках с жидким хлором, исследовали под микроскопом марки «Leica DMLM» Раман-спектрометра «Renishaw U1000», Великобритания (Ar^+-лазер, мощность до 25 мВт, объективы ×20, ×50) [1].

Установлено, что хлорирование металлического Pd в среде расплавленных хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов при высоких (630–980 °С) температурах при повышенных (8–10 атм) давлениях хлора позволяет получать палладий в быстро охлажденных плавах на основе CsCl преимущественно в четырехвалентном состоянии в виде комплекса $Cs_2[PdCl_6]$ (см. рисунок). В плавах с RbCl и KCl преобладает (см. рисунок), а в плавах с NaCl, LiCl, $BaCl_2$ и $SrCl_2$ присутствует только двухвалентный палладий в составе соединений $Na_2[PdCl_4]$, $Li_2[PdCl_4]$, $Ba[PdCl_4]$ и $Sr[PdCl_4]$. Соотношение валентных форм (IV, II) хлоридов палладия в солевых плавах контролировали по изменению соотношения интенсивностей полос группировок $[PdCl_6]^{2-}$ (O_h): $\nu_1(A_{1g}) \sim 315$ см$^{-1}$, $\nu_2(E_g) \sim 290$ см$^{-1}$, $\nu_5(F_{2g}) \sim 170$ см$^{-1}$ и $[PdCl_4]^{2-}$ (D_{4h}): $\nu_1(A_{1g}) \sim 300$ см$^{-1}$, $\nu_2(B_{1g}) \sim 270$ см$^{-1}$, $\nu_4(B_{2g}) \sim 200$ см$^{-1}$ хлорокомплексов $M_2[PdCl_6]$ и $M_2[PdCl_4]$ в спектрах комбинационного рассеяния света (КРС).

С помощью низкотемпературного хлорирования (выдержка в среде жидкого хлора на протяжении нескольких суток при комнатной температуре и по 10–12 часов при 100 °С [1])

соединений Pd(II) в плавах с хлоридами щелочных и щелочноземельных металлов получены известные гексахлоропалладаты $M_2[PdCl_6]$ с M = Cs, Rb, K, Na и новые малоустойчивые соединения $Li_2[PdCl_6]$ и $Ba[PdCl_6]$. Экспериментальные частоты колебаний группировок $[PdCl_6]^{2-}$ лежат в пределах 309–323 $см^{-1}$ $\nu_1(A_{1g})$, 283–295 $см^{-1}$ $\nu_2(E_g)$ и 169–176 $см^{-1}$ $\nu_5(F_{2g})$, имея тенденцию к повышению в ряду от $Cs_2[PdCl_6]$ к $Li_2[PdCl_6]$ к $Ba[PdCl_6]$.



Спектры КРС хлорокомплексов палладия в застывших плавах на основе CsCl (а) и KCl (б)

В синтезированных хлорокомплексах атомы Pd(IV) во всех случаях имеют координационное число (КЧ) 6, образуя октаэдры $PdCl_6$, а атомы Pd(II) – КЧ 4, при котором они образуют квадраты $PdCl_4$. Повышение степени окисления палладия с II до IV проявляется, в частности, в увеличении частоты валентных колебаний Pd–Cl (ν_1) на 5–19 $см^{-1}$.

Получены (для большей части соединений впервые) и систематизированы спектроскопические характеристики всех синтезированных хлорокомплексов.

Работа (частично) выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

1. Салюлев А.Б., Вовкотруб Э.Г. Исследование методом спектроскопии КРС продуктов хлорирования палладия в присутствии хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов // Проблемы спектроскопии и спектрометрии. ВУЗ–Акад. сб. науч. тр. Екатеринбург: УрФУ. 2014., В. 33., С. 99–105.

РЕНТГЕНОВСКИЕ ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКОВ БОРА

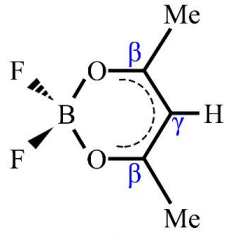
И.С. Самойлов[1], С.А. Тихонов[2], И.В. Свистунова[2], Г.О. Третьякова[2], В.И. Вовна[2]

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

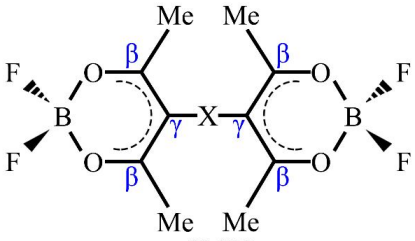
[2]Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия

samoylov125rus@mail.ru

β-Дикетонаты дифторида бора обладают интенсивной люминесценцией, что определяет перспективы использования этих соединений в качестве лазерных красителей, оптических хемосенсоров, активных компонентов солнечных коллекторов и других функциональных материалов. Анализ данных об электронной структуре и выявление эффектов замещения в ряду координационных соединений открывает возможности для синтеза новых люминофоров. Методы фотоэлектронной и абсорбционной спектроскопии, а также квантовой химии дают однозначную информацию об электронном строении ацетилацетоната дифторида бора (I) и его производных (II–IV).



I



II-IV

II. X=S
III. X=2S
IV. X=2Se

Абсорбционные спектры в растворе гексана получены на спектрометре Helios α. Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) сняты на высоковакуумном фотоэлектронном спектрометре с полусферическим электростатическим анализатором и источником излучения MgKα (1253,6 эВ). Выбор расчетного метода обусловлен хорошей корреляцией результатов моделирования электронного строения хелатных комплексов бора с данными методов фотоэлектронной и оптической спектроскопии [1]. Расчеты электронной структуры в приближениях DFT и TDDFT проводились с помощью программного пакета GAMESS с использованием функционалов B3LYP и CAMB3LYP, а также базисного набора def2-TZVPP.

Согласно расчетным данным в ряду биядерных соединений наблюдается смешивание π_3-орбиталей хелатного цикла и атомных орбиталей S 3p и Se 4p, что приводит к дестабилизации уровня высшей заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО) на 0,4–0,6 эВ, в сравнении с ацетилацетонатом дифторида бора. Положительно заряженный фрагмент $C(CH_3)$-CX-$C(CH_3)$ обуславливает эффект поля, который влияет на энергии орбиталей противоположного хелатного цикла и стабилизирует уровни низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО) на 0,3–0,4 эВ и C 1s-уровни на 0,5–1,2 эВ. Батохромный сдвиг длинноволновой полосы спектра поглощения при переходе от мономера к биядерным комплексам коррелирует с уменьшением энергетической щели ВЗМО–НСМО. По результатам моделирования интерпретированы полосы РФЭС спектров валентных и остовных уровней. Наблюдается качественное согласие теоретических и экспериментальных данных.

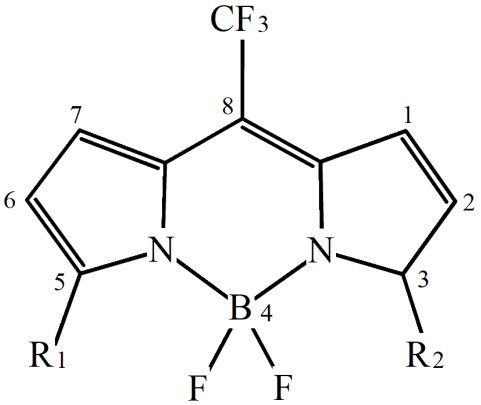
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Государственного задания по НИР № 3.2168.2017/4.6.

1. Tikhonov S.A., Vovna V.I., Osmushko I.S., Fedorenko E.V., Mirochnik A.G. Boron difluoride dibenzoylmethane derivatives: electronic structure and luminescence // Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc. 2018., V. 189., P. 563–570.

РЕНТГЕНОВСКИЕ ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА 8-CF_3-BODIPY С АРОМАТИЧЕСКИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

А.Е. Сидорин, С.А. Тихонов
Дальневосточный федеральный университет,
г. Владивосток, Россия
sae94@mail.ru

Люминесцентные свойства борфторидных комплексов дипирролилметена (BODIPY) определяют перспективы использования материалов на основе BODIPY и их производных в качестве активных компонентов солнечных коллекторов, биомолекулярных меток и оптических хемосенсоров. Наличие ароматических заместителей в положениях 3 и 5, а также сильного акцептора электронов в 8 положении (группа CF_3) определяет существенный батохромный сдвиг длинноволновой полосы оптических спектров. Подробное изучение производных 8-CF_3-BODIPY и установление зависимостей относительного квантового выхода люминесценции от электронного строения открывает возможности для создания новых наноструктурированных оптических материалов. Совместное использование методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, абсорбционной спектроскопии, люминесцентной спектроскопии и результатов квантовохимического моделирования позволило выявить взаимосвязи «строение-свойство» пяти производных 8-CF_3-BODIPY.



I. $R_1 = R_2 = C_6H_5$
II. $R_1 = C_6H_5$, $R_2 = p\text{-}ClC_6H_4$
III. $R_1 = C_6H_5$, $R_2 = p\text{-}NH_2C_6H_4$
IV. $R_1 = C_6H_5$, $R_2 = p\text{-}NHCOCH_3C_6H_4$
V. $R_1 = C_6H_5$, $R_2 = m\text{-}NHCOCH_3C_6H_4$

Образцы предоставлены сотрудниками лаборатории непредельных гетероатомных соединений ИрИХ СО РАН. Абсорбционные и люминесцентные спектры в растворах получены в ДВФУ. Рентгеновские фотоэлектронные спектры сняты на высоковакуумном фотоэлектронном спектрометре с полусферическим электростатическим анализатором и источником излучения MgKα (1253,6 эВ). Выбор расчетного метода обусловлен хорошей корреляцией результатов моделирования электронного строения хелатных комплексов бора с данными методов фотоэлектронной и оптической спектроскопии [1, 2]. Расчеты электронной структуры в приближениях DFT и TDDFT проводились с помощью программного пакета GAMESS v.16 с использованием функционала CAMB3LYP и базисного набора def2-TZVP.

В ряду исследованных комплексов наблюдается сходство форм высших заполненных и низших свободных молекулярных орбиталей, что определяет одинаковую природу длинноволновых полос оптических спектров. Наличие различных заместителей приводит к незначительным изменениям энергий электронных переходов S_0–S_1 и соответствующих полос в спектрах поглощения. Моделирование показало корреляцию барьеров вращения заместителей и квантовых выходов люминесценции. На основе расчетных данных интерпретированы полосы C 2s-, O 2s-, F 2s-, N 2s-, C 1s- и F 1s-электронов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-33-0019718).

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., Osmushko I.S., Fedorenko E.V., Mirochnik A.G. Boron difluoride dibenzoylmethane derivatives: electronic structure and luminescence // Spectrochim. Acta mol. Biomol. Spectrosc., 2018., V. 189., P. 563–570.

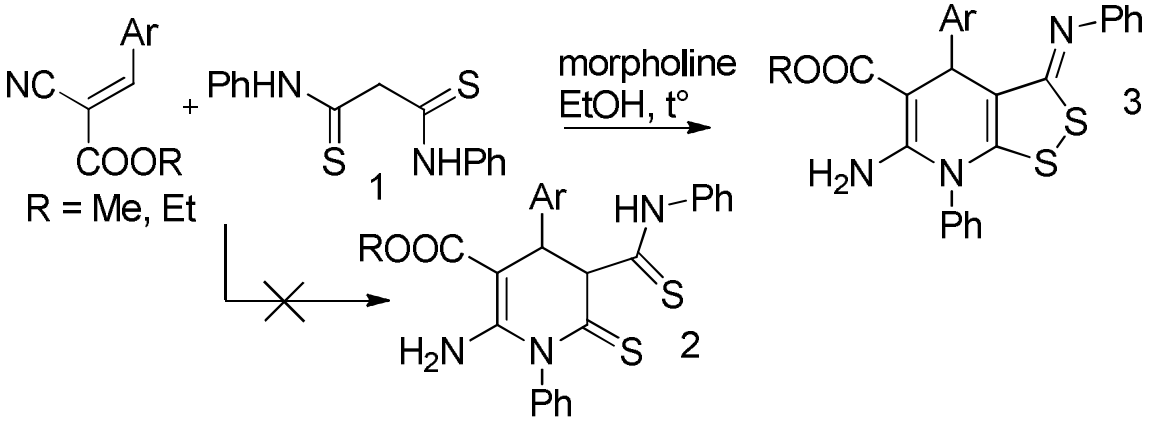
НОВЫЕ РЕАКЦИИ ЦИКЛИЗАЦИИ N,N'-ДИФЕНИЛДИТИОМАЛОНАМИДА

А.Э. Синоцко, В.В. Доценко

Кубанский государственный университет, г.Краснодар, Россия

sinotsko@mail.ru

N,N'-Дифенилдитиомалондиамид **1** является доступным соединением, которое используется как S,S-бидентатный лиганд для получения комплексных соединений с мягкими кислотами (по Пирсону). Однако дитиоамид **1** нечасто используется в реакциях гетероциклизации, и производные этого функционального соединения, которые потенциально могли бы использоваться в качестве гетероатомных лигандов, достаточно редки. Нами была предпринята попытка получить производные пиридина с несколькими серосодержащиими донорными фрагментами с целью дальнейшего использования в качестве бидентатных лигандов в реакциях комплексообразования. Было установлено, что взаимодействие дитиомалондианилида **1** с арилметилиденцианоуксусными эфирами легко протекат в присутствии основного катализатора, но вместо ожидаемых пиридинов **2** в качестве единственных выделенных продуктов получены производные [1,2]дитиоло[3,4-b]пиридина **3**. Очевидно, дитиолопиридины **3** являются продуктами вторичного процесса окисления соединений **2** в присутствии окислителя (кислорода воздуха). Выходы продуктов **3** колеблются в диапазоне 21–65%.



Строение полученных соединений подтверждено комплексом спектральных данных, включая данные 2D ЯМР-спектроскопии (HSQC, HMBC), а также данные РСА (см. рисунки 1, 2):

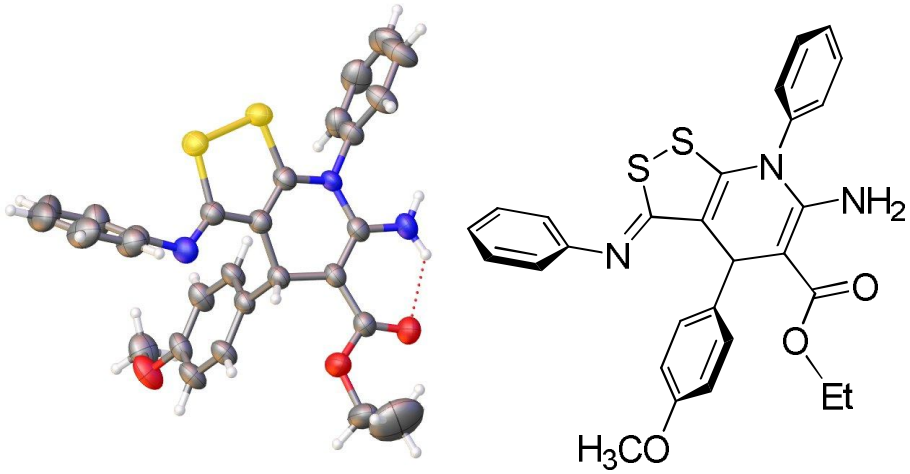


Рис.1. Строение соединения **3a** (по данным РСА)

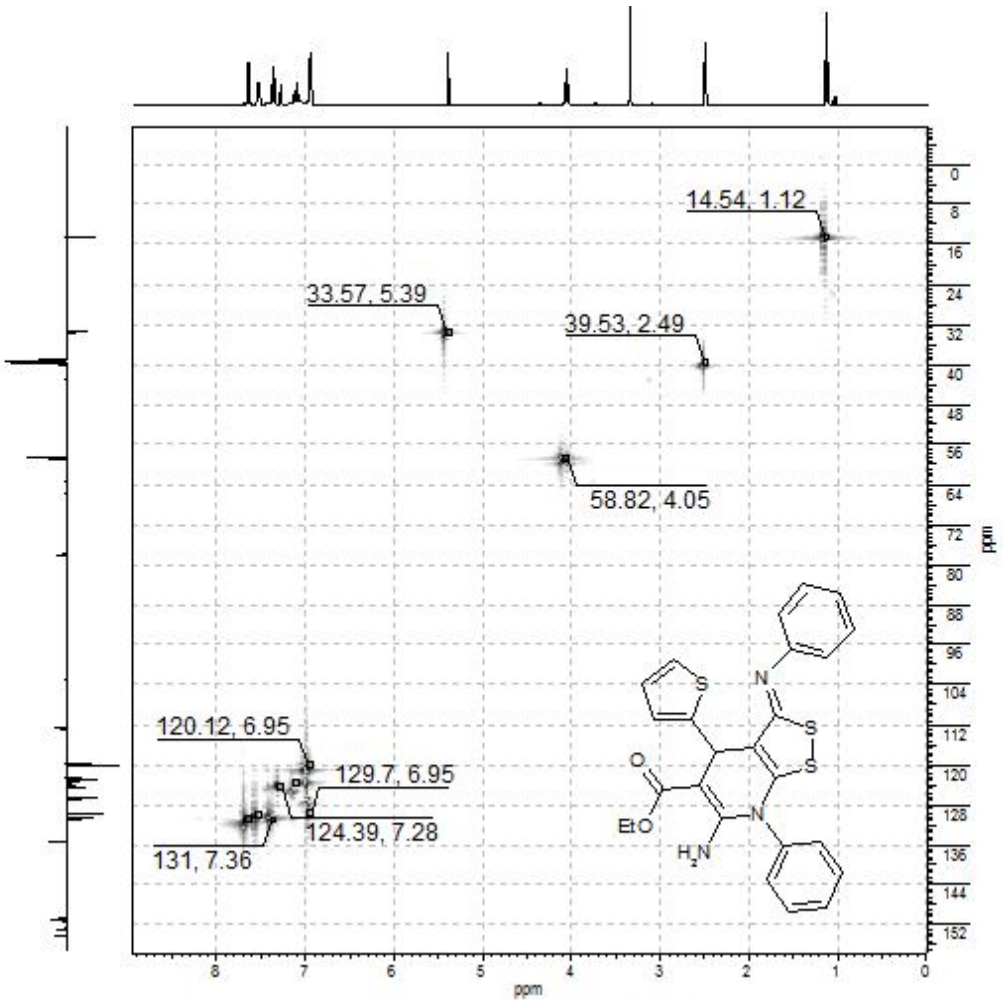


Рис. 2. HSQC спектр (^{1}H/^{13}C 400/101 МГц) соединения **3b**

ТВЁРДОФАЗНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ АЛЮМИНИЯ ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ ОКСИАЗОСОЕДИНЕНИЯМИ

З.А. Сманова[1], Х.У. Усманова[2]

[1]Национальный университет узбекистана им. Мирзо Улугбека, г. Ташкент, Узбекистан

[2]Военно-технический институт Национальной гвардии республики Узбекистан, г. Ташкент, Узбекистан

Smanova.chem@mail.ru

В работах последних лет показана перспективность применения метода иммобилизации органических реагентов для улучшения их химико-аналитических параметров и создания на их основе сорбционно-флуориметрических методов и оптических сенсоров для контроля содержаний ряда металлов [1–2].

Работа посвящена разработке сорбционно-люминесцентных методов определения алюминия. Предложены новые люминесцентные реагенты для сорбционно-флуоресцентного определения алюминия: эриохром серый SGL и эриохром синий SE. Установлены оптимальные условия комплексообразования алюминия с эриохром серым SGL [3].

Показана возможность и оптимизированы условия иммобилизации предложенных реагентов на носители различной природы. Исследования показали, что наибольший эффект достигается при иммобилизации эриохром синего SE на Molselect 72 G-10, эриохром серого SGL на Molselect 72 G-25. Предложен возможный механизм иммобилизации реагентов на носители.

Изучены спектрально-люминесцентные и протолитические свойства иммобилизованных реагентов. Установлены оптимальные условия комплексообразования алюминия с иммобилизованными реагентами. Проведено сопоставление аналитических характеристик комплексных соединений алюминия с реагентами в растворе и в иммобилизованном состоянии. Показан положительный эффект иммобилизации

эриохром синего SE, эриохром серого SGL для определения алюминия.

На основе изученных реакций комплексообразования предложены методики количественного сорбционно-люминесцентного определения алюминия иммобилизованными эриохром синим SE и эриохром серым SGL в природных водах и пищевых продуктах. Преимуществом предлагаемых сорбционно-люминесцентных методов определения 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. Саввин С.Б., Кузнецов В.В., Шереметьев С.В., Михайлова А.В. Оптические химические сенсоры (микро- и наносистемы) для анализа жидкостей // Российский химический журнал. 2008., Т. 52., № 2., С. 7–16.

2. Usmanova H., Ahmedova N., Smanova Z.A. Sorption-luminescence determination of ions of certain metals immobilized organic reagents // Research journal «European Research». 2016., № 8., V. 19., P. 24–25.

3. Усманова Х.У., Сманова З.А. Сорбционно-люминесцентное определение некоторых тяжелых металлов с помощью иммобилизованного морина // Доклады Академии наук РУз. 2016., № 6., С. 59–61.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПИРИМИДИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КАК АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ НА ИОНЫ ЖЕЛЕЗА(III)

З.А. Сманова[1], Б.Ж. Элмурадов[2], И.И. Жураев[1], О. Турамбетова[1], Д.А. Гафурова[1]

[1]*Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека, г. Ташкент, Узбекистан*

[2]*Институт химии растительных веществ АН РУз г. Ташкент, Узбекистан*

Smanova.chem@mail.ru

В настоящее время для твердофазной спектрофотомерии чаще применяют иммобилизованные реагенты в качестве оптических чувствительных элементов волоконно-оптических сенсоров. Основной проблемой, возникающей при разработке оптических элементов, является выбор носителя для иммобилизации органического реагента. В работе предлагается методика определения железа с помощью иммобилизованного на волокнистом носителе органического реагента 2-оксо-5,6-диметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-она. Содержание железа определяют, сравнивая интенсивность окраски иммобилизованного носителя с цветовой шкалой или же измеряя аналитический сигнал на спектрофотометре “SPEKTROCIROS”. Найдены аналитические и метрологические характеристики методики определения железа с применением 2-оксо-5,6-диметилтиено[2,3-d]пиримидин-4-она, которая мало отличается от фотометрического по пределам обнаружения и воспроизводимости результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке прикладного гранта РУз № Ф.7-48.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ $[H(dmso)_2][OsX_5(dmso)]$ (X = Cl, Br) МЕТОДАМИ EXAFS/XANES И ЯМР

Т.А. Терёшина[1], Е.В. Доброхотова[1], О.В. Рудницкая[1], Е.К. Култышкина[1], А.Л. Тригуб[2]

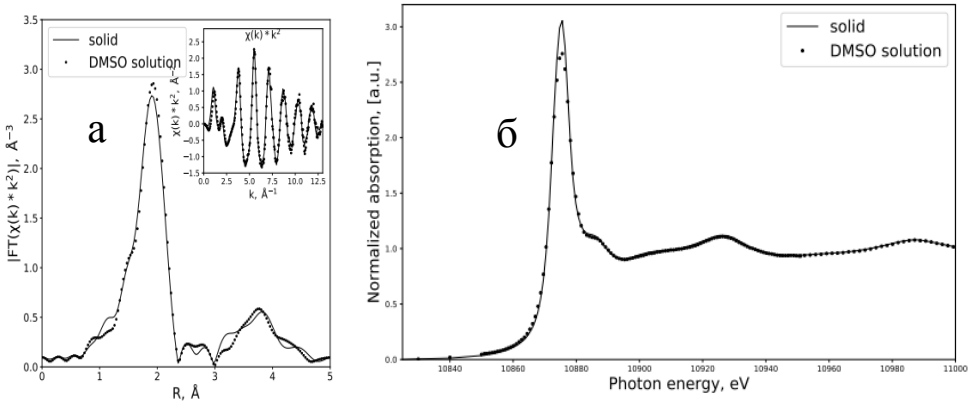
[1]Российский университет дружбы народов, г. Москва, Россия
[2]Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», г. Москва, Россия
tereshina_ta@pfur.ru

Интерес к диметилсульфоксидным комплексам металлов платиновой группы определяется возможностью использования их в качестве (а) гомогенных катализаторов, (б) прекурсоров более сложных соединений, (в) биологически активных веществ. Появившиеся данные о противоопухолевой активности диметилсульфоксидных комплексов осмия являются важным аргументов в пользу актуальности их исследования.

В работе представлены результаты изучения методами EXAFS/XANES и ЯМР комплексов $[H(dmso)_2][Os^{IV}X_5(dmso\text{-}O)]$ (X = Cl (**1**); X = Br (**2**)), строение которых установлено РСА [1].

Методы EXAFS/XANES позволяют анализировать вещества в любом агрегатном состоянии, в том числе и в растворах.

Спектры EXAFS и XANES (см. рисунок) для соединения **1** в твердой фазе и в растворе в ДМСО одинаковы, ближайшее окружение металла описывается одним атомом кислорода и пятью атомами хлора. Степень окисления и геометрия локального окружения атома металла в диметилсульфоксидном растворе не меняются.



Экспериментальные EXAFS (а) и XANES (б) спектры кристаллического образца (**1**) и его раствора в ДМСО

Таблица 1

ЯМР спектры растворов комплексов осмия(IV), м.д.

Растворитель / Соединение	$(CD_3)_2SO$		$(CD_3)_2CO$		Отнесение
	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	
1	2,54	40,4			своб. ДМСО
			3,08	42,3	$[H(dmso)_2]^+$
	3,87	87,8	4,03	89,0	коорд. ДМСО
2	2,54	40,4			своб. ДМСО
			3,06	41,4	$[H(dmso)_2]^+$
	3,49	93,2	3,60	93,9	коорд. ДМСО

Для парамагнитных диметилсульфоксидных комплексов Os(IV) (d^4) смещение сигналов ЯМР координированного ДМСО трудно предсказать. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР (таблица) выполнено с использованием данных спектроскопии EXAFS/XANES по строению комплекса **1** в растворе.

Спектры ЯМР соединений **1** и **2** имеют аналогичный характер (таблица). В диметилсульфоксидных растворах наблюдаются сигналы свободного и координированного через кислород ДМСО, т.е. происходит диссоциация катиона и сохранение аниона.

В ацетоновых растворах имеются сигналы ЯМР координированного через кислород ДМСО, аналогичные наблюдаемым в диметилсульфоксидных растворах, отсутствуют сигналы свободного ДМСО и присутствуют сигналы 3,08 м.д. (**1**) и 3,06 м.д. (**2**) в спектрах ПМР и 42,3 м.д. (**1**) и 41,4 м.д. (**2**) в спектрах ^{13}C ЯМР, отнесенные к катиону $[H(dmso)_2]^+$.

1. Tereshina T.A., Dobrokhotova E.V., Kultyshkina E.K., Rudnitskaya O.V., Khrustalev V.N. Synthesis, structure and properties osmium(IV) complexes: $[H(dmso)_2][OsX_5(dmso)]$ (X = Cl, Br) // X International conference of young scientists on chemistry «Mendeleev-2017». St. Petersburg. 2017., P. 562.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МОНОМЕРА И ПОЛИМЕРА В СМЕСИ МГГХ-ПМГГХ

В.А. Тихомиров, Д.И. Менделеев, В.А. Герасин
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва, Россия
hasn200@mail.ru

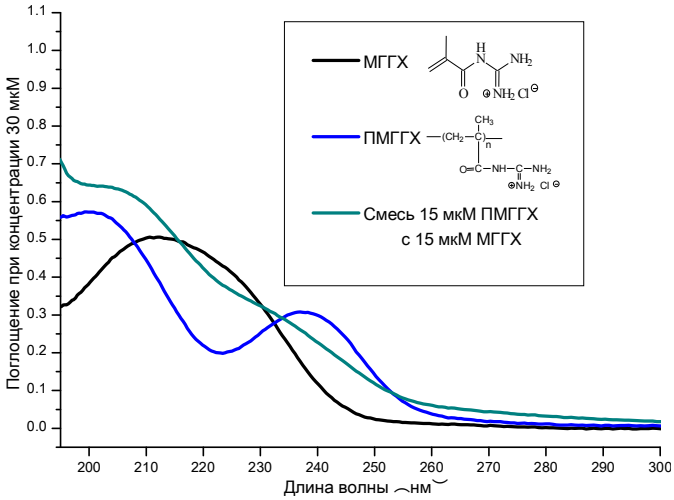
Для успешной конкуренции на рынке дезинфицирующих средств предполагается замена устоявшихся марок биоцидных препаратов на более новые, превосходящие прежние в биологической активности. Такими веществами могут стать метакрилоилзамещённые гуанидины и продукты их полимеризации.

Относительно недавно проведен и описан синтез метакрилоилгуандин гидрохлорида (МГГХ) [1] и его полимеризация по радикальному механизму в водной среде с образованием полиметакрилоилгуанидин гидрохлорида (ПМГГХ) [2]. Полученные соединения обладают высокой биоцидностью, фунгицидностью и бактерицидностью [2].

Низкомолекулярные гуанидины значительно более токсичны, чем полимерные, из-за более высокой основности [2, 3]. Непрореагировавшие мономеры остаются в полимере, откуда постепенно вымываются, снижая биологическую безопасность полимера. Поэтому актуальны разработки различных методов определения содержания мономера в реакционной массе, подразумевающей под собой водный раствор мономера и инициатора.

Основным методом идентификации мономера во время научных исследований являлся метод протонного ядерного магнитного резонанса (ЯМР ^{1}H) [1]. Однако для промышленного синтеза и применения метакрилоилгуанидин гидрохлорида и продукта его полимеризации необходим более простой, дешёвый и быстрый метод.

Предлагается определять содержание компонентов в системе МГГХ-ПМГГХ методом прямой спектроскопии в оптическом диапазоне (см. рисунок). Полимеризация МГГХ с раскрытием –С=С-связи метакрилоиловой группы приводит к сдвигу полосы поглощения π-π^* перехода с 210 нм к 201 нм.



УФ-спектры смеси ПМГГХ-МГГХ и её составляющих

Количественный состав смеси можно определить при помощи метода соотношения поглощений [4], и ряда других методов.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

1. Жанситов А.А., Мартыненко А.И., Попова Н.И., Сивов Н.А., Хаширова С.Ю. Синтез новых мономеров метакрилоилгуанидина и его гидрохлорида и их способность к радикальной (со)полимеризации // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2012., Т. 55., № 9., С. 47–52.

2. Меняшев М.Р., Мартыненко А.И., Попова Н.И., Клещева Н.А., Сивов Н.А. Метакрилатгуанидин и метакрилоилгуанидин гидрохлорид: синтез и полимеризация // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2016., Т. 58., № 5., С. 394–401.

3. Qian L., Xiao H., Zhao G., He B. Synthesis of modified guanidine-based polymers and their antimicrobial activities revealed by AFM and CLSM // ACS applied materials & interfaces. 2011., V. 3., № 6, P. 1895–1901.

4. Pernarowski M., Knevel A.M., Christian J.E. Application of absorbancy ratios to the analysis pharmaceuticals I. Theory of the analysis of the binary mixtures // Journal of pharmaceutical sciences. 1961., V. 50., № 11., P. 943–945.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ФОТОЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ХЕЛАТОВ БОРА

С.А. Тихонов, В.И. Вовна
Дальневосточный федеральный университет,
г. Владивосток, Россия
allser@bk.ru

Хелаты бора обладают интенсивной люминесценцией во всем видимом диапазоне. Поэтому они находят применение в качестве лазерных красителей, органических светодиодов, активных компонентов солнечных коллекторов, антивирусных препаратов и других оптических материалов. Выявление взаимосвязей электронного строения и оптических свойств определяет возможность направленного синтеза новых люминофоров. Наиболее полную информацию об электронной структуре химических соединений можно получить при совместном применении методов фотоэлектронной спектроскопии и квантовой химии. Использование методов абсорбционной и люминесцентной спектроскопии совместно с результатами расчетов в приближении TDDFT позволяет определять взаимосвязи молекулярного дизайна и оптических свойств.

Сотрудниками лаборатории электронного строения и квантовохимического моделирования ДВФУ получены ультрафиолетовые фотоэлектронные (УФЭ) спектры паров (30 соединений) и рентгеновские фотоэлектронные (РФЭ) спектры молекулярных кристаллов (18 комплексов) хелатов бора. Оптические спектры 18 β-дикетонатов бора в слабополярных растворителях 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 программного пакета Firefly 8.1.G с использованием обменно-корреляционного функционала B3LYP и базиса атомных функций не ниже 6-311G.

Для тридцати комплексов бора выявлено влияние ароматических групп в α-, β- и γ-положениях хелатного цикла и у атома бора на электронную структуру верхних валентных уровней. Для имидоиламидинатых 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 хелатов. Среднее отличие экспериментальных и теоретических энергий ионизации равно 0,06 эВ.

По данным методов рентгеновской фотоэлектронной, абсорбционной, люминесцентной спектроскопии и расчетов в приближениях DFT и TDDFT в ряду 18 β-дикетонатов бора выявлены электронные эффекты замещения. Для 6 соединений обнаружена корреляция расчетных значений барьеров вращения циклов заместителей с величинами квантового выхода. Анализ экспериментальных и теоретических результатов показал, что с увеличением размеров π-системы в ряду β-дикетонатов бора наблюдается заметное увеличение Стоксова сдвига и батохромное смещение максимума спектра флуоресценции. На основе результатов моделирования интерпретированы полосы абсорбционных, люминесцентных и РФЭ спектров. Наблюдается качественное согласие теоретических и экспериментальных данных.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Государственного задания по НИР № 3.2168.2017/4.6.

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.

ТЕРМО- И МЕХАНОХРОМИЗМ ЕНАМИНДИБЕНЗОИЛМЕТОНАТОВ ДИФТОРИДА БОРА

Г.О. Третьякова[1,2], Н.Д. Подложнюк[1], Е.В. Федоренко[2], А.Г. Мирочник[2], А.А. Стещенко[1], И.В. Свистунова[1]

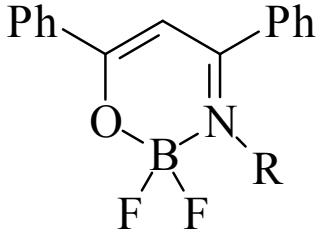
[1]Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия

[2]Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

tretyakova.go@dvfu.ru

β-кетоиминаты дифторида бора, являющиеся электронными и структурными аналогами, β-дикетонатов дифторида бора, достаточно мало изучены: в основном описаны комплексы, содержащие объемные заместители у атома азота [1]. При этом известно, что β-кетоиминаты дифторида бора могут обладать способностью к кристаллицационно- и агрегационно-иднуцированной эмиссии, могут обладать термо-, механо- и сольватохромными свойствами [2, 3].

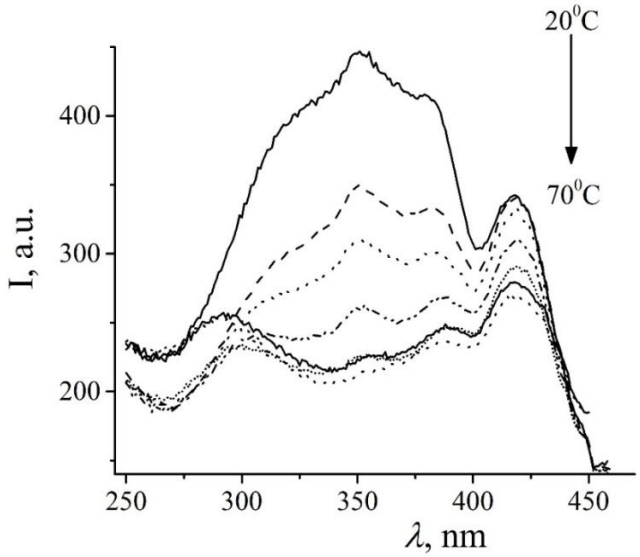
Обнаружены механофлурохромизм и термофлуорохромизм для 3-амино-1,3-дифенил-2пропен-1-оната (**1**) и 3-метиламино-1,3-дифенил-2-пропен-1-оната (**2**) дифторида бора.



1 R = H
2 R = CH_3

Для комплексов **1** и **2** наблюдается заметное изменение люминесцентных свойств при механическом воздействии и нагревании. При растирании кристаллов наблюдается существенное изменение спектра возбуждения люминесценции и люминесценции. Так для **2** при растирании в спектре возбуждения наблюдается гипсохромное смещение полосы J-агрегатов на 13 нм и уменьшение ее интенсивности, кроме этого, появляется полоса возбуждения мономеров при 379 нм. При нагревании растертого образца **2** происходит гипсохромное смещение и уменьшение интенсивности спектра люминесценции, в спектре возбуждения люминесценции

практически исчезает полоса возбуждения мономеров (см. рисунок). При нагревании растертых кристаллов **1** также наблюдается гипсохромное смещение и уменьшение интенсивности спектра люминесценции, в спектре возбуждения люминесценции увеличивается вклад возбуждения агрегатов. Из данных стационарной и время-разрешенной спектроскопии следует, что обнаруженные эффекты обусловлены диссоциацией и образованием J-агрегатов.



Эволюция спектров возбуждения люминесценции **2** при нагревании

Работа выполнена при поддержке проекта Российского фонда фундаментальных исследований (№ 18-33-00271 мол_а).

1. Macedo F.P. β-Diketonate, β-ketoiminate, and β-diiminate complexes of difluoroboron // Eur. J. Inorg. Chem. 2008., V. 2008., P. 3200–3211.

2. Ibarra-Rodríguez M. Multi-stimuli fluorescent behavior of boron compounds derived from hydrazones in the solid state (Thermochromism, vapochromism, and piezochromism): Synthesis, characterization, and photophysical studies // J. Lumin. 2018., V. 198., P. 342–349.

3. Zhou L. Triphenylamine functionalized β-ketoiminate boron complex exhibiting aggregation-induced emission and mechanofluorochromism // Dyes Pigm. 2017., V. 137., P. 200–207.

СВЕРХБЫСТРАЯ СПЕКТРАЛЬНАЯ ДИНАМИКА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ВЫСОКОЭКЗЕРГОНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОН-ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

С.В. Феськов

Волгоградский государственный университет,
г. Волгоград, Россия
serguei.feskov@volsu.ru

Спектры люминесценции фотовозбужденных комплексов с переносом заряда на субпикосекундных временах часто демонстрируют сложную динамику, обусловленную сверхбыстрой горячей рекомбинацией зарядов и релаксационными процессами в реагентах и окружающем растворителе. Вместе с тем, в высокоэкзергонических системах канал горячей рекомбинации, как правило, сильно подавлен, и основными факторами влияния на спектры ЭДАК являются релаксация внутримолекулярных степеней свободы и диэлектрическая релаксация среды.

В данной работе предложена простая математическая модель релаксационных процессов в реагентах и растворителе в приближении линейного взаимодействия заряда переносимого электрона со средой. Получены аналитические выражения для динамики спектров люминесценции ЭДАК в двух предельных случаях, когда один из двух указанных каналов релаксации доминирует над другим.

В случае, когда основным каналом отвода энергии фотовозбуждения является релаксация полярного растворителя, спектры люминесценции ЭДАК демонстрируют стоксов сдвиг на временах продольной диэлектрической релаксации среды, по величине равный удвоенному значению энергии реорганизации. В противоположном случае динамика оказывается более сложной и проявляется не только через красный сдвиг, но и через сужение профиля люминесценции. Величина обоих указанных эффектов напрямую связана со значением энергии реорганизации внутримолекулярных колебаний в ЭДАК.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 16-07-01265).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ БИНАРНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ $Eu(L)_3(ClO_4)_3 \cdot 2H_2O$ И ТРОЙНЫХ КОМПЛЕКСОВ $EuL_3(CD)_3 \cdot 2H_2O$

С.С. Хасаева, В.Т. Панюшкин

Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

panyushkin@chem.kubsu.ru

С целью разработки способов векторной (направленной) доставки лекарственных веществ в живые системы синтезированы бинарные комплексные соединения Eu(III) с L-фенилаланином (L) состава $Eu(L)_3(ClO_4)_3 \cdot 2H_2O$ и тройные комплексы $EuL_3(CD)_3 \cdot 2H_2O$, где CD – бета-циклодекстрин. По данным термогравиметрии образование тройного комплекса включения способствует связыванию воды в молекуле CD, но уменьшает термическую способность самого CD, что проявляется в двух экзоэффектах при 336 °С и 489 °С с приблизительно равной энергией (энтальпией). По данным ИК-спектров в бинарных комплексах [1]происходит смещение в область 1605 $см^{-1}$ и 2430 $см^{-1}$ полос поглощения ассиметричных (1650–1550 $см^{-1}$) и симметричных (1400 $см^{-1}$) валентных колебаний лиганда. В ИК-спектрах тройных комплексов содержатся полосы поглощения, характерные как для CD, так и для молекулы «гостя» бинарного комплекса. По данным твердотельного ЯМР ^{13}C и ROESY спектров в тройном комплексе молекула аминокислоты инкапсулирована в полость бета-циклодекстрина [2]. Аминокислота координирует Eu(III) за счет карбоксильной группы, которая находится за пределами полости CD. По данным рентгенофазового анализа предполагается следующий механизм комплексообразования: происходит распределение растворенного бинарного комплекса и его вхождение в полость CD, что сопровождается образованием межмолекулярных контактов, водородных связей и гидрофобных взаимодействий.

Спектры люминесценции (при комнатной температуре и температуре жидкого азота) свидетельствуют о присутствии трёх пиков при 594 нм, 616 нм и 693 нм, соответствующих переходам $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ и $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$. Наибольшей интенсивностью

обладает электронный переход при 616 нм, что подтверждает вхождение Eu^{3+} в структуру комплексного соединения. При температуре жидкого азота интенсивность пика возрастает, что связано с температурным тушением люминесценции.

Механизм переноса энергии между органическими лигандами и ионом Eu(III) согласуется с теорией [3], когда перенос энергии с участием ионов лантаноидов на триплетный уровень органических молекул и от него осуществляется по обменно-резонансному принципу: скорость межмолекулярного переноса энергии от лиганда к иону лантаноида определяется не физическими процессами переноса энергии, а химическими процессами внедрения молекулы триплетного лиганда в координационную сферу иона лантаноида. Что касается интенсивности полос поглощения в спектрах Джадда-Офельта полосы поглощения ионов Eu^{3+} чувствительны к изменению окружения, что и наблюдается в эксперименте.

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

Кроме того, были проведены практические (фармакологические) исследования координационных соединений, которые показали важность проведенного исследования для медицины и фармакологии. Особо следует отметить применение f-элементов (химическим зондов), которые позволяют отследить направление доставки лекарственных веществ, что собственно и является главной задачей подобных исследований.

1. Панюшкин В.Т., Черныш Ю.Е., Волынкин В.А., Бородкин Г.С., Бородкина И.Г. Ядерный магнитный резонанс в структурныхисследованиях. М.: Красанд. 2017., 352 с.

2. Панюшкин В.Т., Афанасьев Ю.А. Лантаноиды. Простые и комплексные соединения. Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ. 1980., 295 с.

3. Панюшкин В.Т. Спектроскопия координационных соединений РЗЭ. Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ. 1984., 136 с.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ $CuBr_2$ С N-ДИЗАМЕЩЕННЫМИ ТИОКАРБАМОИЛ-N'-ЦИКЛОГЕКСИЛСУЛЬФЕНАМИДАМИ

Н.В. Хитрич[1], Г.Н. Масановец[1], И.И. Сейфуллина[1], Л.С. Скороход[1], Н.Н. Ефимов[2], Е.А. Уголкова[2], В.Г. Власенко[3], А.Л. Тригуб[4], В.В. Минин[2]

[1]Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, г. Одесса, Украина

[2]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия

[3]НИИ физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

[4]Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», г. Москва, Россия

khitrich@ukr.net

Взаимодействием эквимолярных количеств $CuBr_2$ в метаноле и $RR'N–C(=S)–S–NHC_6H_{11}$ (L) в диэтиловом эфире получены комплексы состава $[CuLBr_2]$, где $R = R' = C_2H_5$ (I), $RR' = (CH_2)_5$ (II), $(CH_2)_2O(CH_2)_2$ (III). Соединения I–III в ацетоне неэлектролиты, в метаноле и ацетонитриле электропроводность со временем растет, при этом окраска растворов комплексов меняется от коричневой до зеленой.

Электронные спектры поглощения растворов комплексов в хлороформе характеризуются подобными по форме, положению и разными по интенсивности полосами поглощения с максимумами при 541–550 нм ($lg\varepsilon$ = 2,96–3,17), 373–377 нм ($lg\varepsilon$ = 3,78–4,20), 341–344 нм ($lg\varepsilon$ = 3,74–3,89) и 263–276 нм ($lg\varepsilon$ = 4,03–4,28).

Методом ИК-спектроскопии установлено, что в комплексах $[CuLBr_2]$ лиганды координированы к меди(II) бидентатно через атомы тионной серы и сульфенамидного азота. Точные значения параметров структуры ближайшего окружения меди(II) определены из анализа EXAFS рентгеновских Cu и Br *K*-краев поглощения (таблица 1). Они хорошо согласуются с данными для оптимизированных структур комплексов, полученными из

квантово-химических расчетов (DFT B3LYP/6-311G**).

Таблица 1

Длины связей (R, Å) в комплексах, полученные из анализа EXAFS рентгеновских Cu и Br *K*-краев поглощения и квантово-химических расчетов (в скобках) в приближении DFT B3LYP/6-311G**

Комплекс	R, Å			
	Cu–N	Cu–S	Cu–Br (Cu*K*-край)	Br–Cu (Br*K*-край)
I	2,08 (2,09)	2,49 (2,52)	2,36 (2,37, 2,31)	2,38
II	2,06 (2,08)	2,24 (2,40)	2,34 (2,34, 2,40)	2,33
III	2,06 (2,08)	2,24 (2,41)	2,35 (2,33, 2,40)	2,34

Эффективные магнитные моменты комплексов I, II и III при 293 К равны соответственно 1,82 М.Б., 1,78 М.Б. и 1,73 М.Б. и не изменяются при понижении температуры до 100 К, что указывает на их моноядерное строение.

Спектры ЭПР комплексов $[CuLBr_2]$ в растворе ДМФА при 293 К описываются изотропным спиновым гамильтонианом (СГ) со спином S = 1/2, включающим сверхтонкое взаимодействие с ядерным спином центрального атома меди и дополнительное сверхтонкое взаимодействие с ядерными спинами двух эквивалентных атомов брома и одного атома азота:

$$\hat{H} = g\beta HS + SAI_{Cu} + g\beta \sum_a a_a I_a S$$

где g – усредненная компонента g-тензора мономера, A – усредненная компонента СТС-тензора атома меди, a – усредненная компонента ДСТС-тензора атомов лигандов. Полученные параметры СГ приведены в таблице 2.

Таблица 2

Параметры СГ спектров ЭПР комплексов в растворе ДМФА и в поликристаллическом виде (в скобках) при T = 293 K

Комплекс	g	$A \cdot 10^3$, см$^{-1}$	a(Br), Гс	a(N), Гс
I	2,062 (2,056)	7,44	38,38	4,85
II	2,061 (2,141)	7,38	39,79	5,66
III	2,063 (2,047)	7,24	40,66	5,28

КОМПЛЕКСЫ 3-, 6- И 8-АМИНОХИНОЛИНОВ С ЦИНКОВЫМИ МЕТАЛЛОХЕЛАТАМИ ОКСОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

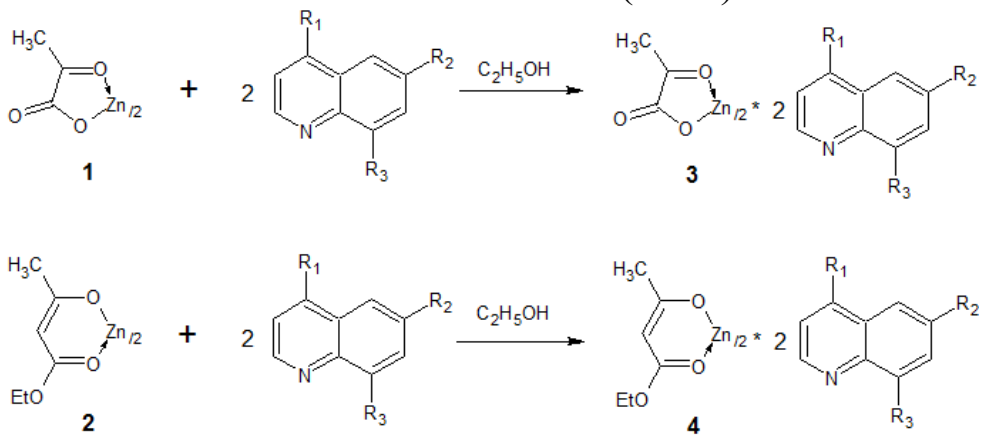
В.В. Чесноков

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

chesnokovbas@gmail.com

Ранее нами были получены молекулярные комплексы бис(1-фенил-3-метил-4-формилпиразол-5-онато)цинка (II) с производными 3-, 5-, 6-аминохинолинов и 1-аминоизохинолина, демонстрирующие в растворах ДМСО и ДМФА интенсивную люминесценцию в области 406–485 нм с высокими значениями квантовых выходов (0,18–0,55).

В настоящей работе были получены более легкодоступные и экологичные цинковые соли пировиноградной кислоты и ацетоуксусного эфира (**1** и **2**), а также молекулярные комплексы 4-, 6- и 8-аминохинолинов на их основе (**3** и **4**):



а) $R_1 = NH_2$, $R_2 = H$, $R_3 = H$; б) $R_1 = H$, $R_2 = NH_2$, $R_3 = H$; в) $R_1 = H$, $R_2 = H$, $R_3 = NH_2$.

Соединения 3б,в и 4б,в люминесцируют в растворе ДМСО, тогда как соединения 3а и 4а практически не проявляют люминесцентной активности. В дальнейшем планируется осуществить синтез аналогичных молекулярных комплексов 2-, 3- и 7-аминохинолинов, а также провести исследование люминесцентной активности полученных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-302-00001.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА БИС-ХЕЛАТОВ ЦИНКА

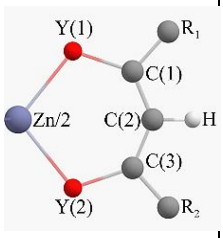
А.С. Чех
Дальневосточный федеральный университет,
г. Владивосток, Россия
skythor42@gmail.com

Интерес, проявившийся к бисхелатам металлов с начала их синтеза и первых экспериментальных исследований, обусловлен уникальными физико-химическими свойствами этих соединений, что определило их широкое применение в науке, технике и технологиях. Получены данные о способности бис-хелатов металлов выступать в качестве ингибиторов окисления органических веществ, что находит применение при создании уникальных смазочных материалов.

Методами квантовой химии (теория функционала плотности (ТФП)) и фотоэлектронной спектроскопии исследованы закономерности влияния замещения в β-положениях (R_1, R_2) на электронную структуру и фотоэлектронные спектры ряда бис-β-дикетонатов Zn(II) [1, 2].

Таблица 1

Исследуемые комплексы

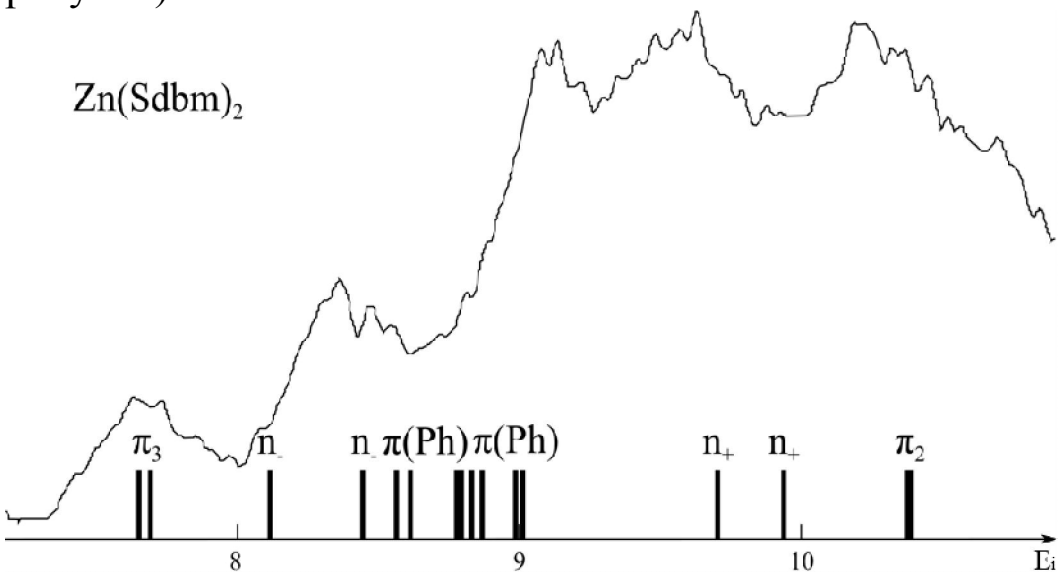
	Соединения	Y_1	Y_2	R_1	R_2	
1	$Zn(SbzacOEt)_2$	O	S	OC_2H_5	C_6H_5	
2	$Zn(Sdbm)_2$	O	S	C_6H_5	C_6H_5	
3	$Zn(nStac)_2$	O	S	CH_3	$C_{10}H_7$	
4	$Zn(Stfac)_2$	O	S	CF_3	CH_3	
5	$Zn(tfS(MeO)_3bzac)_2$	O	S	CF_3	$C_6H_4OC_2H_5$	
6	$Zn(tfSOEtbzac)_2$	O	S	CF_3	$C_6H_2(OCH_3)_3$	

Определены геометрия металлоциклов, энергии и состав молекулярных орбиталей (МО), эффективные заряды на атомах, изучена природа соответствующих полос фотоэлектронных спектров бис-β-дикетонатов Zn(II).

Приведены энергии МО и распределение электронной плотности на атомах комплексов для верхних занятых МО. Перераспределение электронной плотности на атомы серы приводит к дестабилизации верхних МО, локализованных на

лигандах. Группа орбиталей $Zn(Sdbm)_2$, локализованных на фенильных заместителях (7,03–7,48 эВ), опускает вниз n_+-орбитали, локализованные в основном на атомах кислорода. У π_2-орбиталей наблюдается значительная дестабилизация.

Дана интерпретация полос ФЭ-спектров соединений (см. рисунок).



Ультрафиолетовый фотоэлектронный спектр соединения $Zn(Sdbm)_2$ в парах

Первые широкие полосы обусловлены вкладами π_3-, вторые – вкладами n_--орбиталей и группой фенильных π-орбиталей. Остальные полосы отнесены к n_+- и π_2-орбиталям и группе фенильных π- и σ-орбиталей. Орбитали n_+ вносят наибольший вклад в связывание металла с хелатными циклами.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта №16.5904.2017/БЧ. Результаты расчётов получены с использованием оборудования ЦКП «Дальневосточный вычислительный ресурс» ИАПУ ДВО РАН (https://cc.dvo.ru).

1. Вовна В.И. Фотоэлектронные спектры и электронная структура трис-β-дикетонатов металлов // Ж. коорд. хим. 1995., Т. 21., № 6., С. 415–430.

2. Ustinov A.Y. et al. Photoelectron spectra and electronic structure of some zinc thio-β-diketonates // Journal of electron spectroscopy and related phenomena. 2003., V. 128., № 1., P. 51–57.

СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИДЕНТАТНЫХ ЛИГАНДОВ РЯДА 3,7-ДИАЗАБИЦИКЛО[3.3.1]НОНАН-1,5-ДИКАРБОНИТРИЛА

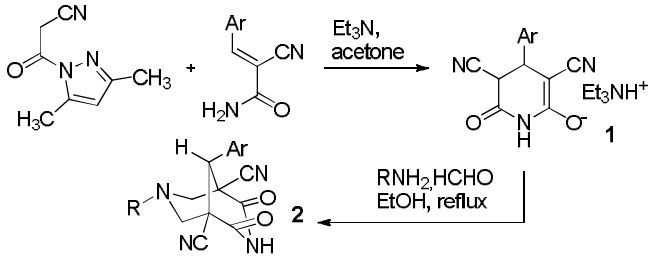
Е.А. Чигорина[1], В.В. Доценко[2]

[1]Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», г. Москва, Россия

[2]Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

victor_dotsenko_@mail.ru

Диазабициклононаны (биспидины) широко известны как полидентатные лиганды, способные связывать [1, 2]. Ранее нами был разработан препаративный способ получения устойчивых производных имидов Гуарески **1** из цианоацетилпиразола и 2-цианоакриламидов. Аминометилирование солей **1** дает новые функциональные биспидины **2**, которые могут использоваться непосредственно как лиганды, либо служить предшественником для их синтеза. Строение полученных соединений подтверждено комплексом спектральных методов (ИК, ЯМР, ВЭЖХ-МС).



1. Comba P., Kerscher M., Schiek W. Bispidine coordination chemistry // Progress in inorganic chemistry. 2008., V. 55., I. 9., P. 613–704.

2. Jeyaraman R., Avila S. Chemistry of 3-azabicyclo[3.3.1]-nonanes // Chem. Rev. 1981, V. 81., № 2., P. 149–174.

3. Chigorina E.A., Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G. New approach to the synthesis of 4-aryl-3,5-dicyano-6-oxo-1,4,5,6-tetrahydro-pyridin-2-olates (salts of Guareschi imides) // Chem. Heterocycl. Compds. 2011., V. 47., № 7, P. 913–915.

4. Chigorina E.A. 1-(Cyanoacetyl)-3,5-dimethylpyrazole as an effective alternative to cyanoacetic ester in the synthesis of 2,6-dioxopiperidine-3,5-dicarbonitrile derivatives // Chem. Heterocycl. Compds. 2013., V. 49., № 4., P. 574–585.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВАЛЕНТНОГО УГЛА ОДИНОЧНОЙ МОЛЕКУЛЫ ЖИДКОЙ ВОДЫ ЧЕРЕЗ ИНФРАКРАСНЫЙ СПЕКТР ИЗЛУЧЕНИЯ

И.А. Шорсткий

Кубанский государственный технологический университет, г. Краснодар, Россия

i-shorstky@mail.ru

В данной работе представлен комплексный метод определения конфигурации молекул, в частности значения валентного угла для одиночной молекулы жидкой воды с описанием геометрической модели валентного угла. На основании колебательных и вращательных констант нормальных электронных состояний трехатомной молекулы жидкой воды и двухатомной молекулы водорода H_2, полученных в инфракрасном и ультрафиалетовом спектре излучения представлено выражение для вычисления значения валентного угла. Полученные значения валентного угла хорошо согласовываются с известными данными. Предложенный метод определения валентного угла может быть распространен на другие одиночные водородосодержащие молекулы типа AX_2E_1 и AX_2E_2 при расшифровке инфракрасных спектров.

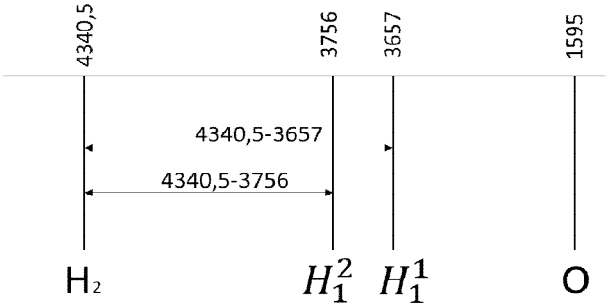


Рис. 1. Определение валентного угла молекулы жидкой воды из спектров излучения колебательных частот в инфракрасном и ультрафиолетовом диапазоне для молекулы водорода

Уравнение коэффициента симметрии эквивалентных координат представлено в виде:

$$Sh = \frac{\omega_{H_2} - \omega_{OH_1}}{\omega_{H_2} - \omega_{OH_2}} \quad (1)$$

где в ультрафиолетовом спектре $\omega_{晦_2}$ – колебательная частота нормального электронного состояния атома водорода H_2, см$^{-1}$; в инфракрасном спектре ω_{OH_1} и ω_{OH_2} – колебательные частоты первого и второго атома водорода молекулы воды, см$^{-1}$.

Связь коэффициента *Sh* и валентного угла определяется углом 90°. Получаем выражение:

$$\alpha = \frac{晦_{H_2} - \omega_{OH_1}}{\omega_{H_2} - \omega_{OH_2}} \cdot 90° \quad (2)$$

Подставив значения колебательных частот получим:

$$\alpha = \frac{4340{,}5 - 3657}{4340{,}5 - 3756} \cdot 90° = \frac{683{,}5}{584{,}5} \cdot 90° = 105{,}2°.$$

Диапазон прецессии вектора поляризации между метками для диполя $O–H_1^1$ составляет 683,5 см$^{-1}$, а для диполя $O–H_1^2$ составляет 584,5 см$^{-1}$.

Полученное значение валентного угла соответствует значению коэффициента эквивалентных координат *Sh* = 1,169.

Данные, полученные с помощью выражения (2), представлены в таблице 1 и хорошо согласуются с известными результатами расчета валентного угла для молекулы жидкой воды H_2O, полученными методом валентных связей и имеют перспективу распространения на другие молекулы с равновесной структурой.

Таблица 1

Колебательные и вращательные константы для нормальных электронных состояний жидкой молекулы воды в инфракрасном спектре излучения

Молекула	Колебательная частота, ω (см$^{-1}$)	Валентный угол, α*
SH_2	2611 и 2684	93,96°
SeH_2	2260 и 2350	94,07°
HOD	3707,5 и 2723,7	92,4°

*при условии взаимности фундаментальных колебаний W_{HO}/W_{DO} = 1,355.

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ КОМПЛЕКС ХОЛЕСТЕРИНА С ЭСЦИНОМ

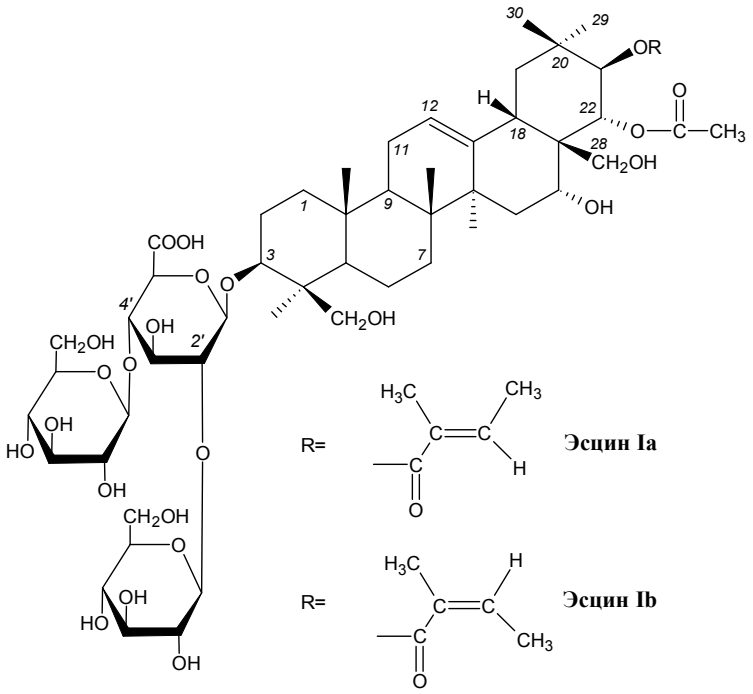
Л.А. Яковишин[1], В.И. Гришковец[2], Е.Н. Корж[1]

[1]Севастопольский государственный университет, г. Севастополь, Россия

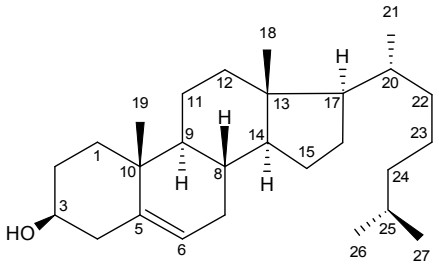
[2]Таврическая академия Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского», г. Симферополь, Россия

chemsevntu@rambler.ru

Характерной особенностью сапонинов является их способность к образованию молекулярных комплексов с различными фармацевтическими субстанциями и биомолекулами [1, 2]. Связывание с холестерином (Chol) клеточных мембран обуславливает некоторые виды биологической активности сапонинов [1]. Эсцин (ES) представляет собой сумму более 30 тритерпеновых гликозидов, выделенных из каштана конского обыкновенного *Aesculus hippocastanum* L. (Sapindaceae Juss.) [1]. Среди них преобладает β-эсцин, являющийся смесью эсцина Ia и эсцина Ib.



ES



Chol

Учитывая, что в ряде случаев нет четких доказательств межмолекулярного взаимодействия Chol с сапонинами различными современными спектральными методами, нами рассмотрено их комплексообразование методом ИК-Фурье-спектроскопии. ИК-спектроскопия является универсальным инструментом для анализа молекулярных комплексов. Поэтому ее часто используют для подтверждения межмолекулярных взаимодействий.

Синтез комплекса ES–Chol осуществляли в жидкой фазе. При комплексообразовании ES с Chol наблюдается низкопольный сдвиг полос поглощения валентных колебаний связей OH: 3380→3369 $см^{-1}$ (для ES) и 3401→3369 $см^{-1}$ (для Chol), указывающий на образование водородной связи. Частота полосы поглощения валентных колебаний связи C–OH у Chol при 1053 $см^{-1}$ в комплексе уменьшается до 1037 $см^{-1}$. Частота полосы поглощения валентных колебаний C=O в карбоксильной группе ES в области 1712 $см^{-1}$ изменилась на -12 $см^{-1}$. Изменения $\nu_{C=O}$ и ν_{O-H} в ИК-спектрах указывают на образование между молекулами ES и Chol водородной связи –C=O···H–O–.

В ИК-спектрах найдены изменения некоторых частот поглощения CH-связей: у Chol ν_{C-H} 2930 $см^{-1}$ в комплексе изменилось на +5 $см^{-1}$, а у ES ν_{C-H} 2920 $см^{-1}$ – на -20 $см^{-1}$. Смещения полос поглощения CH-связей могут быть вызваны гидрофобными взаимодействиями агликонной части гликозида с липофильной молекулой Chol.

1. Yakovishin L.A., Grishkovets V.I. Studies in natural products chemistry. Amsterdam: Elsevier. 2017., V. 55., P. 351–383.

2. Tolstikova T.G., Khvostov M.V., Bryzgalov A.O. The complexes of drugs with carbohydrate-containing plant metabolites as pharmacologically promising agents // Mini Rev. Med. Chem. 2009., V. 9., № 11., P. 1317–1328.

3. Hostettmann K., Marston A. Saponins. Cambrige: Cambrige University Press. 1995.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Bagryanskaya E.G. 91
Bagryanskaya I.Yu. 91
Balevicius. V. 48, 83
Dotsenko A.A. 229
Jonusauskas. G. 10
Nemec .I. 78
Tretyakov E.V. 91
Zayakin I.A. 91
Zaytseva E.V. 91
Zhivetyeva S.I. 91
Абилова У.М. 202
Абраменко В.Л. 180
Авдеева В.В. 141, 165
Аветисов И.Х. 203
Аветисов Р.И. 203
Айвазова А.В. 268
Акжигитова А.Э. 220
Аккузина А.А. 203
Аксенова Ю.В. 74
Алабина А.С. 123
Алдошин С.М. 34
Александров Г.Г. 135, 137
Алиева К.Р. 253
Алиева Ф.А. 196
Алирзаева Э.Н. 205
Амасев Д.В. 101
Андрийченко Е.О. 207, 244
Антина Е.В. 62
Арсланов В.В. 41
Артюшкина Ю.М. 28, 30
Асатурова А.М. 211
Аскалепова О.И. 290
Аскерова З.Г. 234
Астанова А.Д. 238
Бабаева Г.В. 238
Бабайлов С.П. 51
Бабешкин К.А. 76
Бабкин В.А. 131
Баграташвили В.Н. 191
Балашова Т.В. 109, 111
Балуга Ю.И. 78
Бардин В.А. 80
Бахилов М.С. 172
Бахманова Ф.Н. 205, 208
Бейрахов А.Г. 66, 67
Белдовская А.Д. 133
Белов А.С. 231
Березин М.Б. 62, 74
Беспалов А.В. 210, 211
Биберина Е.С. 280
Бирюлина Е.В. 8
Бичеров А.А. 172
Бовыка В.Е. 244
Бойко М.В. 172
Болотин С.Н. 212
Борисенко А.В. 214, 263
Борисенко Н.И. 113, 115, 117
Борисенко С.Н. 113, 115, 117
Бородкин Г.С. 128
Бородкин С.А. 119, 121
Бочкарев М.Н. 109, 111
Бочко Т.Ф. 212
Брага Е.В. 78, 81
Бузько В.Ю. 245
Буквецкий Б.В. 25
Буков Н.Н. 7
Буланов А.О. 123
Бумагина Н.А. 62

Бурлов А.С. 124, 126, 128, 135, 137, 139
Быков М.В. 216
Быстров С.С. 48, 83
Василин В.К. 130
Васильев В.Г. 57, 131
Васильев П.Н. 85
Васильченко И.С. 128
Вердизаден Н.А. 236, 253
Вершинин А.О. 96
Викрищук Н.И. 133
Власенко В.Г. 99, 124, 126, 128, 135, 137, 139, 143, 163, 182, 200, 319
Вовкотруб Э.Г. 297
Вовна В.И. 214, 263, 299, 312
Волкова Т.В. 93
Вологжанина А.В. 145
Волошин Я.З. 231
Волчкова Е.С. 280
Волынкин В.А. 8, 94, 130, 170, 195
Воронов В.К. 12, 14
Гавриков А.В. 76, 85, 87, 104
Гаджиева С.Р. 205, 208
Гайфуллина Р.И. 218, 251
Галяметдинов Ю.Г. 153, 218, 242, 247, 251
Гарновский Д.А. 126, 135, 137
Гасанова Н.С. 236
Гафурова Д.А. 307
Гашимова Е.Н. 202
Герасин В.И. 310
Гижинская А.В. 130
Гимазетдинова Г.Ш. 220
Гоева Л.В. 141
Головнев Н.Н. 259
Голубева Н.Д. 55
Григорян Г.С. 221
Гришковец В.И. 327
Губайдуллин А.Т. 106
Гурин Н.В. 172
Гусев А.Н. 72, 78, 81, 189
Даниленко Т.Н. 143
Данюшина Г.А. 162
Девтерова Ю.М. 44, 46, 89
Демина А.В. 224
Дергулян П.Д. 162
Джабраилова Л.Х. 223
Джардималиева Г.И. 55
Джужа А.Ю. 108
Диденко И.В. 226
Доброхотова Е.В. 308
Доброхотова Ж.В. 85, 87, 104
Дога П.Г. 227
Доценко В.В. 15, 159, 226, 233, 296, 303, 324
Дробин Ю.Д. 126
Дудкин С.В. 231
Душенко Г.А. 16, 18, 20, 28, 30, 32, 34, 36, 257
Евмещенко Т.Ю. 233
Езерницкая М.Г. 70, 155
Екотова Е.О. 244
Емелина Т.Б. 25, 292
Еременко И.Л. 64, 191, 282, 284, 286, 288
Ермакова А.М. 106
Ефендиева Н.Н. 255
Ефимов Н.Н. 52, 66, 67, 76, 85, 87, 165, 182, 191, 319

Жевнова Н.А. 211
Жигулин Г.Ю. 61, 174
Жинжило В.А. 55
Жихарева П.А. 25
Журавлев К.П. 145, 192
Жураев И.И. 307
Забродина Г.С. 61, 147
Заворотный Ю.С. 191
Зайченко Н.Л. 41
Зайченко С.Б. 128
Залов А.З. 234, 236, 238
Захарова А.О. 242
Звягина О.В. 178
Зеленов В.И. 207, 244
Зелинский Г.Е. 231
Земнухова Л.А. 265
Зиятдинова Р.М. 218, 251
Золаева К.В. 8
Зубавичус Я.В. 124, 126, 135, 139
Зубенко А.А. 126
Зыкова А.И. 148
Ибрагимова Ш.А. 240
Иванин С.Н. 245
Иванникова Е.В. 290
Иванов А.А. 80
Иванов А.В. 249, 261, 294
Иванова Я.О. 210
Ивахненко Д.А. 41
Ивлев В.А. 150
Ильичев В.А. 109
Илюхин А.Б. 85, 87, 104
Имшенник В.К. 64
Исаева А.А. 184
Кавун В.Я. 265
Кадиров М.К. 106
Казюк В.О. 198, 200
Калабин Г.А. 57, 59, 131, 150
Калиновская И.В. 25
Канищева Е.А. 130
Капустина А.А. 152, 167
Карякин М.Е. 153
Каткова М.А. 61, 147
Келбышева Е.С. 70, 155
Кетков С.Ю. 61, 147, 174, 176
Киндоп В.К. 210
Киракосян Г.А. 282, 284, 286
Кириллов К.А. 44, 89
Кискин М.А. 64
Китаев В.В. 200
Князев А.А. 153, 218, 247, 251
Ковалева Е.В. 265
Коваленко В.Ю 227
Коваленко Е.А. 248
Ковальчукова О.В. 150
Козинкин А.В. 54, 99, 163
Козлова М.Н. 98
Козлова Н.Н. 198
Колоколов Ф.А. 32, 34, 152, 159, 167, 257
Коломенская Е.Р. 157
Комаров А.Н. 59
Комаров Н.А. 59
Коновалов А.И. 106
Коновалов Д.И. 80
Корж Е.Н. 327
Корнеева Е.В. 249
Коряко Н.Е. 41
Котлова И.А. 159
Кочнева И.К. 165

Кощиенко Ю.В. 124, 126, 135, 137, 139
Крапивин Г.Д. 130
Критская А.Ю. 62
Критский И.Л. 93
Кротова Л.И. 191
Крупин А.С. 218, 247, 251
Крутов П.Д. 161
Крымова В.В. 272, 274, 276
Кудрев А.Г. 108
Кудрик Е.В. 161
Кудряшова В.А. 192
Кужаров А.А. 162
Кузнецов Н.Т. 141, 165
Кузнецова Р.Т. 74
Кукинов А.А. 111
Кулиев К.А. 253, 255
Култышкина Е.К. 308
Кулясов А.Н. 257
Лазаренко В.А. 139
Лантас П.С. 220
Лапаев Д.В. 220
Лебедев В.Е. 258
Лебедь Е.Г. 233
Левченков С.И. 102, 126, 128, 135, 137, 157, 182, 200, 258
Лекарь А.В. 113, 115, 117
Лесников М.К. 258
Линдт Д.А. 94
Лойм Н.М. 70, 155
Лосев В.Н. 148
Лосева О.В. 261, 294
Лукьянова Н.И. 278
Луценко И.А. 64
Львов И.Б. 263
Любимов А.В. 41
Любимова Г.В. 41
Любченко С.Н. 162
Магомадова М.А. 267
Макаренко М.А. 96
Макаренко Н.В. 265
Макарова Н.И. 126, 128, 135
Максименко Е.В. 113, 115, 117
Максимов Ю.В. 64
Максимова А.В. 163
Малеев А.А. 111
Малинина Е.А. 141, 165
Мамедова Р.К. 238
Мамедова Ш.А. 255
Марданова В.И. 268
Маркарян Ш.А. 119, 121
Масановец Г.Н. 319
Матвеев В.В. 48
Менделеев Д.И. 310
Меркулова Л.В. 207
Метелица С.И. 148
Мешкова С.Б. 227
Микаилова Х.Г. 238
Минаева Н.А. 282, 284
Минин В.В. 22, 24, 66, 67, 76, 165, 182, 319
Минкин В.И. 16, 18, 20, 28, 30, 32, 34, 68, 194
Миняев Р.М. 18
Мирзаева И.В. 248
Мирочник А.Г 25, 27, 263, 292, 314
Михайлов И.Е. 16, 18, 20, 28, 30, 32, 34, 36, 133, 257
Михайлова О.И. 16, 18
Мишаков Г.В. 191

Молокеев М.С. 259
Морозов А.Н. 102, 157, 200
Морозова Ю.Э. 106
Мутузова М.Х. 270
Нагимов Р.Н. 220
Назаренко М.А. 38, 152, 167, 271
Нгуен В. 150
Нестерова Д.Ю 271
Нетреба Е.Е. 272, 274, 276
Низамеев И.Р. 106
Никогосов М.В. 172
Николаев А.А. 152, 167
Никольский В.М. 278, 280
Нитута А.Н. 178
Новикова Г.В. 224
Новикова Л.А. 278, 280
Новоторцев В.М. 52, 76, 85, 87
Новрузова Н.А. 234
Нохрина Т.В. 168
Овсянников А.С. 106
Овчинникова Н.А. 282, 284, 286, 288
Осокин В.С. 161
Осьмушко И.С. 263
Офлиди А.И. 38, 152, 167, 271
Пайвин А.С. 96
Панюшкин В.Т. 4, 6, 195, 245, 317
Папежук М.В. 170
Папковская Е.Д. 113, 115, 117
Паршаков А.С. 282, 284
Пахомова М.В. 216
Пашкина Е.А. 248
Перченко Е.М. 101
Петров А.И. 224
Петросянц С.П. 85
Петроченкова Н.В. 25, 292
Пискунов А.В. 194
Плотникова Е.Е. 98
Плюснин В.Ф. 40
Погребных С.Н. 188
Подложнюк Н.Д. 314
Подсухина С.С. 99
Подъячев С.Н. 220
Пойманова Е.Ю. 6
Пономаренко А.Г. 172
Попов В.К. 191
Попов Л.Д. 32, 34, 119, 121, 124, 133, 198, 200, 258, 290
Прокопенко А.А. 74
Проскурина Е.Ю. 178
Пуля А.В. 182
Радионова Е.А. 211
Райтман О.А. 41
Распопова Е.А. 102, 157
Ревинский Ю.В. 28, 30, 32, 34, 36, 119, 133
Редекоп Е.В. 191
Репина Е.Н. 44, 46
Родина Т.А. 261, 294
Ротов А.В. 66, 67
Рудницкая О.В. 308
Румянцев Р.В. 109
Русских А.А. 296
Рычагова Е.А. 174, 176
Рюш И.О. 72, 189
Рябинин А.В. 276
Рябов В.В. 96
Савин К.А. 101
Савкина С.А. 231

Садыков Б.Р. 59
Сайфина А.Ф. 106
Салюлев А.Б. 297
Самойлов И.С. 299
Самофалова Т.В. 178
Самсоненко Д.Г. 168
Сапченко С.А. 168
Сардарлы А.М. 253
Саутина Н.В. 242
Светличный Д.А. 36
Свистунова И.В. 299, 314
Седакова Т.В. 25
Сейфуллина И.И. 182, 198, 200, 319
Семенов В.Н. 178
Семенова А.М. 15
Сергеев А.А. 292
Сергеев Н.М. 43
Сергиенко В.С. 180
Сидорин А.Е. 214, 301
Сидоров А.А. 64
Синоцко А.Э. 303
Скороход Л.С. 182, 319
Смагин В.П. 184
Сманова З.А. 184, 186
Смирнова Т.И. 278
Соколов М.Е. 44, 46, 89
Сологуб М.О. 211
Сомов Н.В. 272, 274, 276
Стариков А.Г. 68
Старикова А.А. 69
Старикова З.А. 198
Стещенко А.А. 314
Столповская Е.В. 131
Стрелков В.Д. 188, 211
Стрелкова Т.В. 70, 155
Стрельников В.В. 162
Стручева Н.Е. 186
Судакова С.Н. 220
Сулейманова Г.С. 255
Суржикова Я.И. 113, 115, 117
Суров О.О. 93
Суслов Д.С. 216
Сякаев В.В. 106
Татевосян М.М. 143
Тахирли Ш.А. 196
Телегина Л.Н. 70, 155
Терехова И.В. 93
Терёшина Т.А. 308
Тихомиров В.А. 310
Тихонов С.А. 214, 263, 299, 301, 312
Ткач В.С. 216
Ткачев В.В. 34
Ткачева Ю.О. 102, 157
Ткаченко Е.Р. 212
Третьякова Г.О. 25, 299, 314
Тригуб А.Л. 126, 135, 182, 200, 308, 319
Трофимова Н.Н. 131
Туполова Ю.П. 123, 258, 290
Турамбетова О. 307
Уголкова Е.А. 66, 67, 76, 165, 182, 189, 319
Ураев А.И. 135, 137
Усманова Х.У. 305
Устимчук Д.О. 108
Уфлянд И.Е. 55
Федин В.П. 168
Федоренко Е.В. 25, 263, 314
Федоров С.В. 131
Феськов С.В. 316
Фетисов Л.Н. 126

Фомина И.Г. 191
Фукин Г.К. 109
Хайруллина Р.Р. 247
Хасаева С.С. 317
Хизриева С.С. 113, 115, 117
Хитрич Н.В. 319
Хохряков А.А. 96
Хрусталев В.Н. 124, 139
Хрущева А.В. 104
Худяков А.П. 186
Царюк В.И. 145, 192
Чегерев М.Г. 194
Черныш Ю.Е. 195
Чернышев Ю.С. 48
Чесноков В.В. 321
Четверикова В.А. 258, 290
Чех А.С. 322
Чигорина Е.С. 324
Чижик В.И. 48, 50
Чуприн А.С. 231
Чырагов Ф.М. 196, 202, 205, 208, 268
Шалаева Я.В. 106
Шамилов Н.Т. 205
Шамсутдинова М.Х. 223
Шапиева Х.К. 267
Шевченко О.В. 227
Шершнев В.А. 55
Шестопалов М.А. 98
Ширяева Т.А. 172
Ширяева Я.С. 102, 157
Шишка В.Г. 162
Шишка Н.В. 162
Шишов А.С. 25
Шматкова Н.В. 198, 200
Шорсткий И.А. 325
Шульгин В.Ф. 72, 89
Шумилова Г.И. 108
Щербаков И.Н. 119, 121, 258, 290
Элмурадов Б.Ж. 307
Яковишин Л.А. 327
Якушев И.А. 67, 288

СПЕКТРОСКОПИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XV Международная конференция
30 сентября – 6 октября 2018 г., г. Туапсе

Дизайн и компьютерная верстка
А.А. Николаев, М.В. Папежук, Ю.М. Девтерова, Д.А. Линдт, М.А. Муратиди

Кубанский государственный университет
350040 г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149

Подписано в печать 30.08.2018 Формат 60x84 1/16.
Бумага офсетная. Печать лазерная.
Тираж 300 экз.Заказ № 111

Отпечатано в типографии ООО «ПринтТерра»
г. Краснодар, ул. Гоголя, 46
тел.: (861)259-22-07, 279-74-47