

МЕЖДУНАРОДНЫЙ  
ГОД ХИМИИ  
2011



**XXV МЕЖДУНАРОДНАЯ  
ЧУГАЕВСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ  
ПО КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ  
и II МОЛОДЕЖНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ-ШКОЛА  
«ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ХИМИИ  
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ»**

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ



6 -11 июня 2011 г.  
СУЗДАЛЬ

Российская академия наук  
Отделение химии и наук о материалах РАН  
Министерство образования и науки РФ  
Научный совет РАН по неорганической химии  
Российский фонд фундаментальных исследований  
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН  
Институт химии растворов РАН  
Ивановский государственный химико-технологический университет  
Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева

**XXV МЕЖДУНАРОДНАЯ  
ЧУГАЕВСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ  
ПО КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ  
И  
II МОЛОДЕЖНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ-ШКОЛА  
«ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ХИМИИ  
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ»**

*Конференция приурочена к 80-летию академика Кузнецова Н.Т.*

6–11 июня 2011

**ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ**

Суздаль

Сборник содержит материалы пленарных, секционных и стендовых докладов, представленных на *XXV Международную Чугаевскую конференцию по координационной химии и II Молодежную конференцию-школу «Физико-химические методы в химии координационных соединений»* (Суздаль, 6-11 июня 2011 г.).

Тезисы докладов опубликованы в авторской редакции. Они сгруппированы в соответствии с разделами научной программы.

**ISBN 978-5-85229-397-8**

Подготовлено к изданию в редакционно-издательском секторе Института химии растворов РАН

Подписано в печать 18/04/2011. Формат 60x84 1/8. Печ. л. 70,75. Усл. печ. л 65,8.  
Уч.-изд. л. 73,8. Печать плоская. Тираж 400 экз. Заказ 116т.

Изд. лиц. ЛР №010221 от 03.04.1997

ОАО «Издательство «Иваново». 153012, г. Иваново, ул. Советская, 49  
Тел.: 32-67-91, 32-47-43. E-mail: riaivan37@mail.ru



**Лев Александрович Чугаев (1873-1922)**

Конференция проходит при участии и поддержке:



Российская академия наук



Учреждение Российской академии наук  
Институт химии растворов РАН



Учреждение Российской академии наук  
Институт общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова РАН



Ивановский государственный химико-  
технологический университет



Российское химическое общество  
им. Д.И. Менделеева



Российский фонд фундаментальных  
исследований



Компания «ЛабИнструментс»



Компания Bruker



Компания МЕТТЛЕР ТОЛЕДО



INTERTECH Corp.



Компания МИЛЛАБ



Компания «СИМАС»



Компания «ВЕСайленд»



ООО «ТИРИТ»



Malvern Instruments Ltd.

# ОРГКОМИТЕТ

## Президент конференции

академик РАН Н.Т. Кузнецов (Москва)

## Сопредседатели оргкомитета

академик РАН В.М. Новоторцев (Москва)  
чл.-корр. РАН О.И. Койфман (Иваново)  
проф. А.Г. Захаров (Иваново)

## Ученые секретари

д.х.н. К.Ю. Жижин (Москва)  
проф. Л.П. Сафонова (Иваново)

## Члены оргкомитета

академик РАН С.М. Алдошин (Черноголовка)  
академик РАН Г.А. Абакумов (Н. Новгород)  
чл.-корр. РАН И.С. Антипин (Казань)  
чл.-корр. РАН М.Ю. Антипин (Москва)  
проф. В.К. Бельский (Москва)  
проф. Б.Д. Березин (Иваново)  
академик АНМ И.Б. Берсукер (Остин, США)  
проф. Т.М. Буслаева (Москва)  
академик НАНУ С.В. Волков (Киев)  
проф. Я.З. Волошин (Москва)  
проф. А.Д. Гарновский (Ростов-на-Дону)  
чл.-корр. РАН А.Е. Гехман (Москва)  
д.х.н. Ю.Г. Горбунова (Москва)  
чл.-корр. АНМ А.П. Гуля (Кишинев)  
проф. О.А. Дьяченко (Москва)  
академик РАН М.П. Егоров (Москва)  
академик РАН И.Л. Еременко (Москва)  
академик РАН Ю.А. Золотов (Москва)  
академик РАН В.Т. Калинин (Апатиты)  
академик НАНУ Г.Л. Камалов (Одесса)  
проф. В.А. Коган (Ростов-на-Дону)  
академик А.И. Коновалов (Казань)  
чл.-корр. РАН В.Ю. Кукушкин (С.-Петербург)  
проф. С.В. Ларионов (Новосибирск)  
проф. Е.Р. Милаева (Москва)  
академик РАН В.И. Минкин (Ростов-на-Дону)  
академик РАН И.И. Моисеев (Москва)  
чл.-корр. РАН В.И. Овчаренко (Новосибирск)  
чл.-корр. НАНУ В.И. Пехньо (Киев)  
проф. А.А. Пасынский (Москва)  
академик РАН Р.З. Сагдеев (Новосибирск)  
проф. В.Г. Севастьянов (Москва)  
академик РАН О.Г. Синяшин (Казань)  
академик АНМ К.И. Туртэ (Кишинев)  
проф. В.П. Федин (Новосибирск)  
чл.-корр. РАН В.К. Черкасов (Н. Новгород)  
академик РАН О.Н. Чупахин (Екатеринбург)  
академик РАН В.Н. Чарушин (Екатеринбург)  
академик РАН А.Ю. Цивадзе (Москва)  
академик НАНГ Г.В. Цинцадзе (Тбилиси)

## Программный комитет

академик РАН Н.Т. Кузнецов (Москва), председатель  
академик РАН В.М. Новоторцев (Москва)  
чл.-корр. РАН О.И. Койфман (Иваново)  
проф. А.Г. Захаров (Иваново)  
д.х.н. К.Ю. Жижин (Москва)  
проф. Л.П. Сафонова (Иваново)  
чл.-корр. РАН М.Ю. Антипин (Москва)  
проф. Б.Д. Березин (Иваново)  
чл.-корр. РАН А.Е. Гехман (Москва)  
академик РАН И.Л. Еременко (Москва)  
академик НАНУ Г.Л. Камалов (Одесса)  
чл.-корр. РАН В.Ю. Кукушкин (С.-Петербург)  
проф. Е.Р. Милаева (Москва)  
академик РАН И.И. Моисеев (Москва)  
проф. А.А. Пасынский (Москва)  
академик РАН О.Г. Синяшин (Казань)  
проф. В.П. Федин (Новосибирск)  
академик РАН А.Ю. Цивадзе (Москва)

## Локальный комитет

проф. А.М. Колкер (Иваново)  
проф. В.А. Шарнин (Иваново)  
проф. С.А. Сырбу (Иваново)  
к.х.н. Ю.П. Пуховский (Иваново)  
к.х.н. Е.В. Румянцев (Иваново)  
к.х.н. Л.Э. Шмуклер (Иваново)

## Бюро оргкомитета конференции-школы:

чл.-корр. РАН О.И. Койфман (Иваново)-  
председатель  
чл.-корр. РАН В.П. Анаников (Москва)

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Пленарные	доклады	8-24
Секция 1	Методы синтеза координационных соединений; механизмы и интермедиаты реакций комплексообразования	25-250
Секция 2	Теоретические аспекты химии координационных соединений; строение и свойства координационных соединений	251-352
Секция 3	Реакции лигандов во внутренней сфере комплексов металлов; металлокомплексный катализ	353-419
Секция 4	Бионеорганическая и супрамолекулярная химия	420-495
Секция 5	Практические приложения координационной химии – прекурсоры и химия материалов, в том числе наноматериалов, химическая экология, медицина, сельское хозяйство и др.	496-545
Алфавитный	указатель	546-562
Реклама		

## ОБРАЩЕНИЕ К УЧАСТНИКАМ КОНФЕРЕНЦИИ

Юбилейная XXV Международная Чугаевская конференция по координационной химии приурочена к 80-летию академика Николая Тимофеевича Кузнецова.

Н.Т. Кузнецов – один из ведущих ученых-химиков-неоргаников России, организатор и руководитель большой научной школы в области неорганической (в особенности, координационной) химии, физикохимии и технологии неорганических материалов, автор свыше 800 научных трудов, монографий, учебников и учебных пособий, справочников, патентов и авторских свидетельств.

Научную деятельность в области координационной химии Н.Т. Кузнецов начал в конце 50-х годов прошлого века под руководством выдающегося ученика Л.А. Чугаева академика И.И. Черняева. Им были продолжены исследования Л.А. Чугаева и И.И. Черняева по комплексным соединениям Pt (IV) пентаминового ряда (первый комплекс этого ряда был синтезирован Л.А. Чугаевым и назван “солью Чугаева”), и полученные результаты явились значительным вкладом в экспериментальный фундамент закономерности трансвлияния И.И. Черняева.

Широко известны фундаментальные экспериментальные и теоретические исследования Н.Т. Кузнецова и его учеников по химии кластерных борводородных полиэдрических структур, где впервые в неорганической химии экспериментально доказано наличие пространственной (трехмерной) ароматичности, открыт и изучен принципиально новый класс борводородных кластеров – сверхэлектрондефицитных протонированных структур.

Н.Т. Кузнецову принадлежит определяющая роль в развитии координационной химии борводородных полиэдрических структур – установлено, что несмотря на электрондефицитный характер химического связывания, кластерные структуры  $B_nH_n^{2-}$  ( $n = 6, 9, 10, 12$ ) и их производные могут быть лигандами в комплексах переходных и непереходных металлов. Исследована важная проблема в химии бора – принцип электронной и координационной стабилизации четырех-, пяти- и шестичленных борсодержащих циклов и показана роль металлов в координационной стабилизации.

Под руководством Н.Т. Кузнецова выполнен большой цикл работ по синтезу обширного класса новых перспективных типов координационных соединений с различными циклическими и хелатными лигандами (с применением структурно-термохимического подхода) и по созданию на этой основе широкого круга высокотемпературных нанокристаллических керамических материалов и их композитов (оксиды, карбиды, бориды, нитриды).

Работы Н.Т. Кузнецова с сотрудниками в области координационной химии были удостоены Государственной премии РФ, премии Правительства РФ, премии им. Л.А. Чугаева РАН; в 2010 г. президиум РАН присудил Н.Т. Кузнецову золотую медаль им. Н.С. Курнакова.

Знаменательно, что XXV Международная Чугаевская конференция по координационной химии проходит в Международный год химии, объявленный решением 63-ей сессии Генеральной Ассамблеи ООН, что является признанием важности химии в развитии человечества.

Координационная химия как самостоятельное научное направление является важной частью химической науки и в силу своего междисциплинарного характера выполняет роль связующего звена между неорганической, органической и металлоорганической химией.

В последние десятилетия успешно развиваются такие новые разделы координационной химии как биокоординационная и супрамолекулярная химия, химия макроциклов и кластеров и др. На фундаменте координационной химии создаются новые неорганические материалы (в том числе наноразмерные), новые микроэлектронные устройства, самоорганизующиеся системы, новые лекарства и биохимические препараты, новые методы диагностики и лечения. Дальнейшее развитие координационной химии важно также для прогресса таких дисциплин как энергетика, химическая технология, экология, геология, информатика, физика.

Отечественная координационная химия многие десятилетия прошлого столетия занимала лидирующее положение в мировой химической науке благодаря трудам выдающихся отечественных ученых – Н.С. Курнакова, Л.А. Чугаева, И.И. Черняева, А.А. Гринберга, И.В. Тананаева, В.Г. Хлопина, В.И. Спицына, К.Б. Яцимирского и их учеников.

Чугаевские совещания и конференции являются крупнейшими научными форумами отечественных химиков-комплексников, их коллег из СНГ и других стран и всегда характеризуются высоким научным уровнем, плодотворностью дискуссий и взаимным обогащением информацией.

Организационный комитет конференции желает всем участникам успешной творческой работы, дальнейшего укрепления сотрудничества и взаимных контактов между учеными-комплексниками разных научных школ, направлений, стран в достижении более высоких научных результатов и их практической реализации.

ОРГКОМИТЕТ

## ГОРИЗОНТЫ КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

Кузнецов Н.Т.

*Учреждение Российской академии наук*

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

[ntkuz@igic.ras.ru](mailto:ntkuz@igic.ras.ru)

Эволюция координационной химии такова, что за время своего 118 летнего развития, после опубликования основополагающей статьи А. Вернера “К строению неорганических соединений” (*Z. Anorg. Chem.* Bd.3, S.267), она из второстепенной провинции неорганической химии трансформировалась в самостоятельную междисциплинарную химическую науку, охватывающую широкий круг важнейших фундаментальных и прикладных научных проблем, – от химико-технологических и материаловедческих до химико-экологических и биолого-медицинских. Координационная химия успешно выполняет связующую роль между неорганической, органической, аналитической, элементоорганической и биологической химией.

На теоретическом и экспериментальном фундаменте координационной химии возникли и активно развиваются биокоординационная и супрамолекулярная химия, металлокомплексный катализ, химия кластеров и макроциклов, важные разделы аналитической и металлоорганической химии, химии твердого тела и др.

Это не значит, что традиционная координационная химия, основанная на простых вернеровского типа системах лиганд-ион переходного металла, потеряла свою значимость. Это значит, что границы координационной химии за последние десятилетия значительно расширились не только за счет новых лигандов, таких, как порфирины и их производные, краун-эфиры и более сложные макроциклы, криптанды, поданды, каликсарены, циклодекстрины, полифаны, фуллерены, полиэдрические структуры, биологические системы и т.д., но и за счет новых типов рецепторов, новых взаимодействий, новой архитектуры комплексов. В качестве рецепторов используются не только переходные и непереходные элементы, но и многие другие катионы, анионы и нейтральные частицы неорганической, элементоорганической, органической и биологической природы. Современная координационная химия в широком смысле требует только того, чтобы сложные молекулярные частицы (комплексы) образовывались за счет химического связывания более простых молекул или ионов. Несколько уменьшилась центральная роль и понятие координационного полиэдра, как, например, во многих системах “хозяин - роль” и в супрамолекулярных системах.

Все большее внимание в синтетической координационной химии уделяется проблемам дизайна, синтезу органических лигандов, обладающих определенной стереохимической архитектурой, приводящих к самосборке и молекулярной организации.

Молекулярная организация при формировании комплексов в значительной степени зависит от четырех общих структурных факторов: размерного фактора, формы или геометрии, связанности, жесткости структуры. Важной задачей является не столько химия за пределами одной молекулы, а возрастающий полный контроль над мультимолекулярными системами, независимо от их сложности. В перспективе можно ожидать, что уровень молекулярной организации в дизайне комплексов и сложных молекулярных систем будет возрастать.

Расширение объектов координационной химии существенно сближает ее с органической химией и биохимией. Это в первую очередь относится к новому разделу – биокоординационной химии. В настоящее время и, видимо, в обозримом будущем основные достижения координационной химии, вернее, надежды связывают с развитием наук о жизни. На основе биокоординационных соединений развиваются методы диагностики и лечения, разрабатываются новые медицинские препараты. Вместе с тем нужно отчетливо представлять, что процессы, протекающие *in vivo*, являются необычайно сложными.

Помимо биокоординационной химии важны и другие области приложения координационной химии:

- Новые материалы. В этой области координационные соединения могут применяться как финишные продукты (например, ферромагнетики, жидкие кристаллы и т.п.), так и в качестве прекурсоров для создания, например, высокотемпературных керамических материалов.
- Химико-технологические процессы, в первую очередь, катализ и процессы разделения.
- Энергетика.
- Экология и охрана окружающей среды.
- Молекулярная электроника, приборы и аппараты.

Неограниченные возможности координационной химии отражают ее фундаментальную природу, ее фундаментальное место в химической науке.

## КОМПЛЕКСЫ НЕПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С РЕДОКС-ЛИГАНДАМИ КАК АНАЛОГИ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Абакумов Г.А., Федюшкин И.Л., Черкасов В.К., Поддельский А.И., Пискунов А.В.  
*Институт металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия*  
gleb@iomc.ras.ru

Комплексы переходных металлов – главный предмет как фундаментальных, так и прикладных исследований в координационной химии. Переменная валентность переходных металлов способствует многообразию окислительно-восстановительных превращений их комплексов. Наличие низколежащих и частично заполненных d-орбиталей открывает широкие возможности для вхождения в координационную сферу металла олефинов, диенов, ацетиленов и еще огромного количества реакционных органических лигандов, что открывает широкие перспективы гомогенного катализа и целого ряда промышленно важных процессов, на которых базируется современная технология – в том числе безотходная. Однако мы можем показать, что целый ряд этих удивительных процессов может быть осуществлен и на комплексах непереходных металлов, если ввести в их координационную сферу редокс-лиганды – лиганды переменной валентности. К таковым относятся о-хиноны, о-хинонимины, о-диимины в своих различных редокс- состояниях.

Несколько лет назад мы показали, что катехолаты и о-амидофеноляты трифенилсурьмы(V) в растворах обратимо присоединяют O<sub>2</sub>. Строение кислородных комплексов подтверждено данными РСА. Методом ЭПР доказана возможность переноса кислорода с комплексов на другие переносчики. В процессе присоединения – диссоциации кислорода сурьма своей валентности не меняет, меняется лишь валентность редокс-лиганда.

Мы убедительно показали методом ЭПР возможность образования обратимых комплексов катехолатов свинца(II) и цинка(II) с окисью азота и продемонстрировали перенос NO с этих комплексов на переходный металл.

Аценафтендииминный комплекс галлия способен координировать на себя молекулу ацетилена или его гомолога. Структура комплексов подтверждена методом РСА. Так как процесс комплексообразования обратим, нам удалось осуществить каталитический процесс гидроаминирования фенилацетилена анилином, а также фенилвинилирования фенилацетиленом 1-нафтиламина и 1-антриламина (в последнем случае выход близок к 100%). При этом использовались каталитические количества аценафтендииминного комплекса галлия (содержание в смеси 1,5 моль%).

Еще одним примером катализа, хотя и не гомогенного, является обнаруженная нами каталитическая реакция окисления металлического цинка диазобутадиенами. Последние дают комплекс с галогенидами цинка; при этом дополнительный положительный заряд на лиганде делает его более мощным электронным акцептором, так что окисление цинка становится термодинамически выгодным. В конечном продукте – бис(диазобутадиенил)цинке галоида не содержится. Это наглядный пример влияния комплексообразования с непереходным элементом на редокс-потенциал лиганда; в обычной координационной химии чаще оперируют прямо противоположными эффектами.

Таким образом мы вышли на гомогенные каталитические системы, не содержащие переходных металлов. Мы далеки от мысли о полной замене переходных металлов в гомогенном катализе, однако перспектива перехода от дорогих и часто токсичных традиционных систем к более доступным достойна, на наш взгляд, самого пристального и детального анализа.

## ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЙ ПАРАМАГНЕТИЗМ СОЛЕЙ СПИРОПИРАНОВ

Алдошин С.М., Моргунов Р.Б., Мушенок Ф.Б., Санина Н.А., Юрьева Е.А.  
*Институт проблем химической физики Российской академии наук,*  
142432, Черноголовка, Россия, пр-т Ак. Семенова, 1

В кристаллах оксалатных комплексов хрома (III) с катионами спиропиранов  $Sr^{+}$  обнаружено увеличение эффективного парамагнитного момента и ширины линий в спектрах ЭПР под действием кристаллизационной воды. Установлено, что увеличение концентрации кристаллизационной воды вызывает возрастание эффективного магнитного момента катионов спиропиранов. Рост концентрации кристаллизационной воды приводит к возникновению внутренних механических напряжений и понижению энтропии активации парамагнитных состояний ионов  $Sr^{+}$ . Увеличение концентрации кристаллизационной воды приводит к уширению линий спектров ЭПР, что обусловлено разупорядоченными молекулами воды, создающими локальные области с разбросом кристаллических полей. Дегидратация исследуемых соединений при нагреве в вакууме приводит к обратимому уменьшению вклада термостимулированного магнетизма спиропирановых молекул в магнитный момент спиропиранов трис(оксалато)хроматов. Синтез в атмосфере инертного газа (аргона) подавляет термостимулированный парамагнетизм.

## СОВРЕМЕННЫЕ МОДИФИКАЦИИ КЛАССИЧЕСКИХ МЕТАЛЛПРОМОТИРУЕМЫХ РЕАКЦИЙ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ И КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

Варзацкий О.А.<sup>1</sup>, Волков С.В.<sup>1</sup>, Волошин Я.З.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им В.И. Вернадского НАН Украины,  
Киев, Украина, [volkov@ionc.kiev.ua](mailto:volkov@ionc.kiev.ua)

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

Эффективность и разнообразие синтетических методов в арсенале органической химии базируется на металлпромотируемых реакциях: химических превращениях с участием координационных соединений, обеспечивающих возможность селективной активации уходящих групп и нуклеофилов, предорганизации и ориентации переходных состояний, стабилизации неустойчивых интермедиатов и реализации процессов, с переносом электрона.

В 1900 г, с открытием медь-промотируемых реакций конденсации и сочетания арилгалогенидов Ульманом и Гольдберг, десятки металл-промотируемых реакций стали классическими. В последние десятилетие наблюдается ренессанс в исследовании и применении реакций типа Ульмана в органическом синтезе и технологии, вызванных потребностью в создании экологически чистых процессов, заменой платиновых металлов в технологических схемах, поиском новых высокоселективных методов синтеза.

В последнее десятилетие созданы новые чрезвычайно эффективные и селективные реакции такого типа. Успехи в этой области определяются целенаправленным применением методов координационной химии, изучением механизмов реакций, систематическим подбором и конструированием специфических лигандов, стабилизирующих активные металлокомплексные интермедиаты.

В докладе представлены новые металл-промотируемые реакции для синтеза макробикалических соединений, иллюстрирующие возможности координационной химии, в конструировании новых металл-содержащих реагентов, управлении их активностью, селективностью, а также возможностью изменения направления реакции под действием растворителей и лигандов-промоторов. Они включают:

-новая кадмий-промотируемая реакция активации O-N-C нуклеофилов и их применение для синтеза функционализированных клатрохелатов;

-новая высокоселективная модификация реакции Ульмана, происходящая в отличие от классической реакции под действием комплексов Cu(I), в гомогенных условиях;

-новый реагент- система наномедь/Cu(II), эффективно промотирующий реакцию Ульмана, стехиометрическое и каталитическое гидродегалогенирование;

-новая реакция обмена галогена в активированных макроциклах под действием галогенидов меди(I) (модификация реакции Финкельштейна типа Ульмана);

-новая модификация реакции Роземунда-Брауна для синтеза чрезвычайно реакционноспособных динитрилоклатрохелатов, проходящая в чрезвычайно мягких условиях, под действием комплекса трифенилфосфин-CuCN;

-синтез *in situ* медьорганических интермедиатов для C-алкилирования и арилирования галогенклатрохелатов.

Обсуждены перспективы применения новых реакций и реагентов в синтезе и создании «бесплатиновых» каталитических систем.

## СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ НАНОРАЗМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ И НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Громов С.П.<sup>1</sup>, Ведерников А.И.<sup>1</sup>, Ушаков Е.Н.<sup>2</sup>, Кузьмина Л.Г.<sup>3</sup>, Алфимов М.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Центр фотохимии Российской академии наук, Москва, Россия

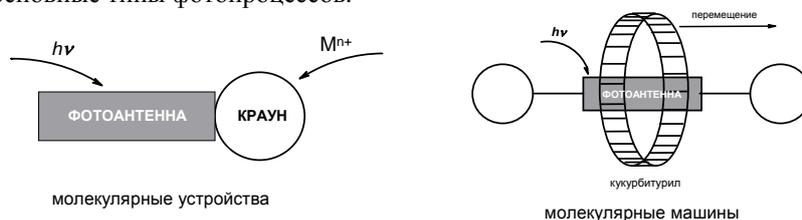
<sup>2</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

<sup>3</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия  
[srgromov@mail.ru](mailto:srgromov@mail.ru)

В настоящее время формируется новое нанотехнологическое направление – органическая нанофотоника. Нами предложен новый уникальный класс полифункциональных светочувствительных соединений – краунсодержащих непередельных красителей – фотохромов, флуорофоров и ионофоров [1]. Выполнен большой цикл исследований по их синтезу, установлению пространственного строения, изучению закономерностей самосборки в наноразмерные системы, флуоресцентным, фотохимическим и комплексобразующим свойствам.

На основе полученных результатов впервые разработан универсальный молекулярный конструктор, позволяющий осуществлять сборку из ограниченного количества комплементарных соединений с участием ионов металлов и водородных связей светочувствительных и светоизлучающих наноразмерных

систем разнообразной архитектуры с заданными свойствами [2]. В рамках фактически одного класса соединений удастся построить в растворах, твердой фазе и на границе раздела фаз новые типы молекулярных переключателей, фотопереключаемых молекулярных устройств, фотоуправляемые молекулярные машины, светочувствительные монослои ЛБ и монокристаллы, в которых можно реализовать все основные типы фотопроцессов.



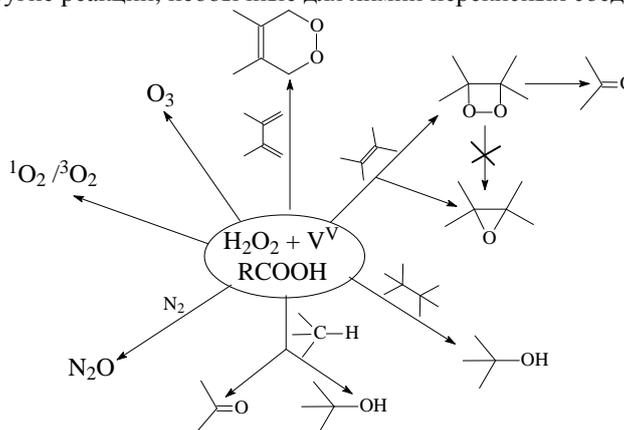
Следует обратить внимание на большой прикладной потенциал проведенных исследований, поскольку они дают новую методологию построения материалов для нанофотоники, что продемонстрировано прежде всего на примере создания практически значимых сенсорных [3] и фотохромных материалов [4]. Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума и Отделения РАН, Минобрнауки РФ, РФФИ, Московского правительства, фондов INTAS, CRDF, DFG, ISF, Royal Society.

1. С.П. Громов, М.В. Алфимов. *Изв. РАН. Сер. хим.*, 1997, 641-665.
2. С.П. Громов. *Изв. РАН. Сер. хим.*, 2008, 1299-1323.
3. Е.Н. Ушаков, М.В. Алфимов, С.П. Громов. *Усп. хим.*, 2008, **77**, 39-59.
4. С.П. Громов. *Обзорный журнал по химии*, 2011, **1**, 3-28.

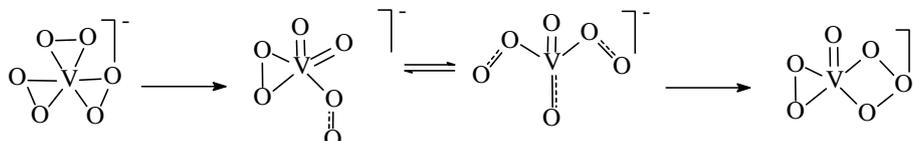
### НЕОБЫЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПЕРОКСОЛИГАНДОВ В КОМПЛЕКСАХ ВАНАДИЯ(V)

Гехман А.Е., Моисеева Н.И., Марков А.А., Долин С.П., Моисеев И.И.  
 Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия  
 gekhman@igic.ras.ru

Пероксокомплексы переходных металлов выполняют роль катализаторов или активных интермедиатов в реакциях гидропероксидного окисления [1]. Состав координационной сферы и способ координации пероксолиганда является функцией природы центрального атома, состава реакционной среды, и в подавляющем числе случаев составляет предмет дискуссии. В отличие от классических каталитических систем, соединения ванадия (V) в растворах карбоновых кислот ускоряют разложение пероксида водорода с образованием синглетного дикислорода и озона, катализируют окислительную деструкцию олефинов и алканов, и другие реакции, необычные для химии перекисных соединений:



В настоящей работе методами квантово-химического моделирования изучены возможные пути внутрисферной изомеризации пероксокомплексов V(V) и обнаружено образование принципиально новых комплексов, содержащих в качестве лигандов колебательно-возбужденные формы синглетного дикислорода и атом кислорода, а также подтверждена возможность существования комплекса с координированным озонид-дианионом.



В согласии с кинетическими данными показано, что такие новые типы координационных соединений способны в мягких условиях окислять трудноокисляемые вещества, например насыщенные углеводороды, ароматические соединения, молекулярный азот.

1. R.A. Sheldon, J.K. Kochi. *Metal-catalyzed Oxidations of Organic Compounds*. Academic Press, New York, 1981.

## КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ В СОВРЕМЕННОМ ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Золотов Ю.А.

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

*zolotov@igic.ras.ru*

Многие устоявшиеся, широко применяемые методы анализа веществ и материалов базируются на использовании координационных соединений. Это, например, фотометрическое и люминесцентное определение ионов металлов, комплексометрическое титрование, экстракционное выделение определяемых элементов и многие другие. Несмотря на широкое использование в настоящее время физических методов анализа, значение методов, использующих характеристические свойства координационных соединений, отнюдь не уменьшается. Более того, постоянно появляются новые направления аналитического использования достижений и подходов координационной химии.

В хроматографическом анализе есть ряд методов, основанных на образовании и реакциях координационных соединений: лигандообменная хроматография для разделения оптических изомеров, «комплексобразовательная» жидкостная хроматография, проявление тонкослойных хроматограмм с помощью комплексообразующих реагентов и др. При изготовлении и функционировании многих электродов для электрохимических методов анализа координационные соединения также используются довольно часто – в случае ионоселективных электродов, в инверсионной вольтамперометрии. Обширной областью, где аналитическая химия плотно соприкасается с химией координационной, остается жидкость-жидкостная экстракция металлов. Даже в масс-спектрофотометрии приходится учитывать образование сложных ионных кластеров, включающих атомы металлов. В биохимических методах анализа важную роль играют ферменты (оксиредуктазы и др.), содержащие в своей структуре координационный центр с центральными атомами кобальта, железа и других элементов.

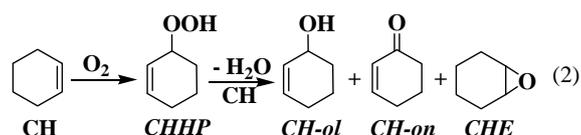
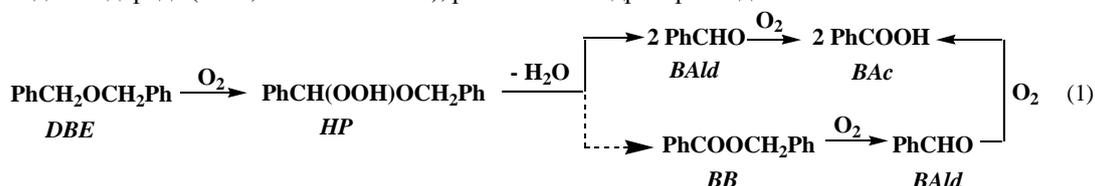
## СОСТАВ, СТРУКТУРА И НУКЛЕАРНОСТЬ ГОМО- И ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ КАРБОКСИЛАТОВ 3d-МЕТАЛЛОВ КАК ФАКТОРЫ АКТИВАЦИИ ДИКИСЛОРОДА И ГИДРОПЕРОКСИДОВ

Камалов Г.Л.<sup>1</sup>, Нефёдов С.Е.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Физико-химический институт им. А.В.Богатского НАН Украины, Одесса, Украина*  
*gerbert\_kamalov@ukr.net*

<sup>2</sup>*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*  
*snef@igic.ras.ru*

На примерах жидкофазного окисления дибензилового эфира (DBE) и циклогексена (CH) воздухом (1 и 2) и пероксидом водорода (3 и 4, соответственно), разложения гидропероксидов



HP (5) и CHHP (6), а также H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (7) в присутствии гомо- и гетерометаллических (Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Pd, VO), гомо- и гетеролигандных полиядерных карбоксилатов (более 150 комплексов с нуклеарностью от 2 до 12), обсуждается влияние природы, соотношения и степени окисления металлов, характера мостиковых и терминальных лигандов, а также нуклеарности исследованных комплексов на скорости, селективности и

альтернативные маршруты образования продуктов указанных реакций. Рассмотрены возможные механизмы активации субстратов и интермедиатов и особенности образующихся каталитических систем, обусловленные структурой и составом исходных комплексов, а также характером субстратов и продуктов реакций. Выявлено, например, что в реакциях 1 и 7 каталитические свойства комплексов с металлоостовами  $MPd$  либо  $M_2Pd$  подобны свойствам соответствующих комплексов с остовами  $M_2$  и  $M_3$ .

Впервые выделены и идентифицированы методом PCA комплексы *DBE*, *Bald* и *BAc* в условиях катализа реакции 1 пивалатами Cu, Fe, Co и Pd. Показано, что исходные комплексы могут претерпевать реакции лигандного обмена, полимеризации и диспропорционирования. Предложены возможные механизмы образования выделенных комплексов.

Среди пивалатов с нуклеарностью  $Co_4C_4$  максимальную каталитическую активность в реакции 2 проявляют биядерные разнолигандные комплексы, содержащие мостиковые гидроксид- и 3,5-диметилпиразолатные лиганды, а также трёхядерный комплекс  $Co_3(m-Piv)_6(NEt_3)_2$ , обеспечивающий высокую начальную скорость накопления *CH-ol* и 90%-ую конверсию *CH*. Увеличение нуклеарности комплексов практически не приводит к существенному изменению их атомной каталитической активности, что обусловлено одноцентровой координацией (активацией) *CH* и *HPCH*. Тесные связи между скоростями накопления и разложения *HPCH*, а также реакции 7, позволяют предположить, что образование и разрыв соответствующих O-O связей реализуются на одних и тех же „каталитических центрах“, состав и строение которых в существенной степени обуславливаются начальной концентрацией, составом, строением и превращениями исходных металлокомплексов.

Обсуждаются возможные причины взаимосвязей скоростей реакций 1, 3 и 7.

Данная работа выполнена в рамках совместных «НАН Украины – РФФИ» научных проектов № 32-08 и № 21-10.

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ В МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ХИМИИ

Койфман О.И.<sup>1,2</sup>, Агеева Т.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>НИИ Макрогетероциклов Ивановского государственного химико-технологического университета, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
[koifman@isuct.ru](mailto:koifman@isuct.ru)

В природных системах среди огромного количества физиологически активных соединений металлокомплексы тетрапиррольных макрогетероциклов занимают особое место. Во всех важнейших процессах жизнедеятельности на Земле, таких как растительный и бактериальный фотосинтез, дыхание, ферментативный катализ, сульфит- и нитроредукция, метаногенез, металлопорфирин не является изолированной единицей, а функционирует только в составе сложных молекулярных комплексов с высокомолекулярными и малыми молекулами. В связи с этим тетрапиррольный макрогетероцикл является необходимой структурной единицей, входящей в природные порфиринполимеры.

Самопроизвольная сборка сложнейших пространственных структур на основе металлопорфиринов в биологических средах вовлекает все типы связывания, но в первую очередь координационное. Используя биомиметический подход к конструированию синтетических порфирин-полимерных систем, в основу методологии закрепления металлопорфиринов в макромолекулярной системе положена их способность координационного связывания с макромолекулой полимера через центральный атом металла. Склонность металлопорфиринов к экстраординации обуславливает их способность к образованию координационных полимеров, в которых металлокомплекс может быть как элементарным звеном макромолекулярной цепи, так и ее боковым фрагментом. В докладе рассмотрены особенности использования металлопорфиринов как молекулярных синтонов порфирин-полимерных систем.

В макромолекулярной химии металлопорфирины проявляют себя как компоненты эффективных иницирующих систем радикальной полимеризации различных виниловых мономеров, позволяющие проводить процесс в контролируемом режиме и целенаправленно получать полимеры с определенной молекулярной массой, узким значением молекулярно-массового распределения и улучшенными эксплуатационными свойствами. Синтез полимерных материалов с заданными характеристиками представляет собой основную и весьма непростую задачу в макромолекулярной химии. В связи с этим, поиск новых металлокомплексных катализаторов, позволяющих регулировать молекулярные характеристики получаемых полимеров, представляет одно из важнейших направлений исследований в данной области.

Кроме того, металлопорфирины и их структурные аналоги – металлофталоцианины и металлопорфиразины – обладают ярко выраженными свойствами ингибиторов термической и фотохимической деструкции полимеров, протекающей по цепному радикальному механизму. Благодаря этому включение металлокомплексов тетрапиррольных макрогетероциклических соединений в полимерную матрицу позволяет синтезировать термо- и светостабилизированные полимеры. Путем

изменения природы центрального атома металла и структуры макрогетероциклического лиганда в перспективе можно целенаправленно получать термофотостабилизаторы полимерных материалов с заданной ингибирующей способностью.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ № 09-03-00927 № 11-03-01000 и программы ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы, ГК № 14.740.11.0268.*

## **МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ КАЛИКСАРЕНОВ – ОСНОВА ДЛЯ СОЗДАНИЯ БИОМАРКЕРОВ И БИОСЕНСОРОВ**

Коновалов А.И., Мустафина А.Р., Скрипачева В.В., Бочкова О.Д., Заиров Р.Р.,  
Елистратова Ю.Г., Бурилов В.А.

*Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова Казанского научного центра РАН,  
Российская Федерация, 420088 Казань, ул. Акад. Арбузова, 8.*

Сегодняшнее развитие науки и техники в значительной степени обусловлено решением проблемы миниатюризации устройств. Данная проблема может быть успешно решена с помощью так называемых «умных» материалов, свойства которых могут существенно меняться при определенном внешнем воздействии. Уникальные магнитные и спектральные характеристики комплексов переходных металлов являются предпосылкой создания на их основе наноразмерных материалов, обладающих функциями биосенсоров и биомаркеров. Однако для перехода от комплексов к материалам необходимо решить целый ряд проблем. Первая из них – это низкая биосовместимость металлокомплексов. Данная проблема может быть решена инкапсулированием металлокомплексов в безопасные для живого организма полимерные частицы. В данном сообщении будут рассмотрены ключевые методики инкапсулирования, а также зависимость между физико-химическими свойствами металлокомплекса и оптимальным способом его введения в полимерную капсулу. Вторая проблема – это связывание наночастиц, допированных металлокомплексами, с биосубстратами. Основные подходы ковалентной и нековалентной модификации люминесцентных наночастиц, а также основные процессы (агрегация, ионный обмен и перенос энергии), приводящие к тушению и сенсбилизации люминесценции наночастиц будут рассмотрены в рамках данного сообщения. Показана взаимосвязь между процессами тушения или сенсбилизации люминесценции и взаимодействием наночастица-субстрат.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант N 10-03-00352).*

1. S.V. Fedorenko, O.D. Bochkova, A.R. Mustafina, V.A. Burilov, V.V. Skripacheva, A.Yu. Menshikova, A.I. Kononov, I.S. Antipin . J. Phys. Chem. C, 2010, 114 (14), 6350–6355.
2. A. R. Mustafina, J. G. Elistratova, O. D. Bochkova, V. A. Burilov, S. V. Fedorenko, A. I. Kononov, S. Ye. Soloveva. . J.Coll.Interf.Sci., 2011, 354 (2), 644-649.

## **ВЫСОКОРЕАКЦИОННОСПОСОБНЫЕ ИМИНЫ: МЕТАЛЛОПРОМОТИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ И ПРЕПАРАТИВНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОСЛЕ ДЕКООРДИНАЦИИ**

Бокач Н.А.,<sup>1</sup> Кукешкин В.Ю.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

<sup>2</sup>*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия  
kukushkin@VK2100.spb.edu*

Имины, благодаря высокой реакционной способности, являются удобными предшественниками для синтеза различных азотсодержащих органических соединений. В то же время повышенная реакционная способность иминов, особенно таковых, содержащих донорные заместители, ограничивает возможности их синтетического применения. Подобные соединения крайне неустойчивы или вообще не существуют при обычных условиях. Мы предлагаем новый подход к решению проблемы стабилизации и синтетического использования нестабильных иминосоединений. Доклад будет посвящён рассмотрению путей синтеза иминов в координационной сфере комплексов металлов и их препаративному использованию после декоординации в дальнейших реакциях.

Будут рассмотрены следующие вопросы:

- Возможные способы генерирования иминов (не существующих в свободном состоянии) в координационной сфере комплексов металлов;
- Образование иминосоединений в ходе реакции нуклеофильного присоединения к координированным нитрилам;

- Нуклеофильное присоединение иминов к координированным нитрилам в комплексах платины и образование новых ди- и полиазалигандов;
- Способы выделения иминов из комплексов с последующим их использованием *in situ* в безметалльных процессах;
- Пошаговое присоединение иминов к нитрильным субстратам в комплексах металлов;
- Платинапрмотируемый синтез имидаилгуанидината Pt(II) (обладающего фосфоресцентными свойствами) декоординация лиганда и его использование в реакции [4 + 2] циклоприсоединения с карбодиимидом.

В результате проведения цикла работ, которые будут обсуждаться в докладе, авторы предлагают стратегию генерирования высокорекреационноспособных иминов на основе реакций сочетания нитрильного лиганда с нуклеофилом и последующего лигандного обмена. Данный подход открывает принципиально новые возможности синтетического использования обычно крайне неустойчивых и/или труднодоступных соединений, содержащих группу  $\text{HN}=\text{C}$ .

*Докладчики благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (гранты 11-03-00262 и 09-03-00065), Федеральную целевую программу "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России", подпрограмма 1.2.1 (госконтракт П676 от 20.05.2010), Санкт-Петербургский государственный университет (грант 2011–2013) Программу президиума РАН (координатор акад. Н.Т. Кузнецов, грант № 18П).*

## МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ С МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМ ЛИГАНДАМИ И ПРОБЛЕМЫ ИННОВАЦИИ

Цивадзе А.Ю.

*Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии*

*им. А.Н. Фрумкина РАН, 119991, Москва, Ленинский пр., 31*

*E-mail: [tsiv@phyche.ac.ru](mailto:tsiv@phyche.ac.ru)*

Металлокомплексы с макроциклическими лигандами обладают уникальными физико-химическими, электрофизическими и оптическими свойствами, на основе которых разрабатываются разнообразные современные материалы и устройства для молекулярной электроники, альтернативной энергетики, ядерной энергетики и медицины. Для создания указанных материалов и устройств необходимо проводить поиск соединений, проявляющих требуемые светоизлучающие, электрохимические, электрокаталитические и другие специальные физико-химические свойства.

На основе синтезированных новых классов макроциклических соединений разработаны:

- электролюминесцирующие материалы и органические светодиоды на их основе;
- фоторефрактивные материалы;
- электрокатализаторы и топливные элементы на их основе;
- экстракционные и сорбционные технологии для переработки радиоактивных отходов и производства изотопов;
- преобразователи солнечной энергии.

Рассмотрены инновационные проблемы на пути реализации результатов фундаментальных исследований.

## НОВЫЙ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ РЕДОКС-АКТИВНЫЙ ЛИГАНД 4,4',7,7'-ТЕТРА-ТРЕТ-БУТИЛ-2,2'-БИ-1,3-БЕНЗОДИТИОЛ-5,5',6,6'-ТЕТРАОН И МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

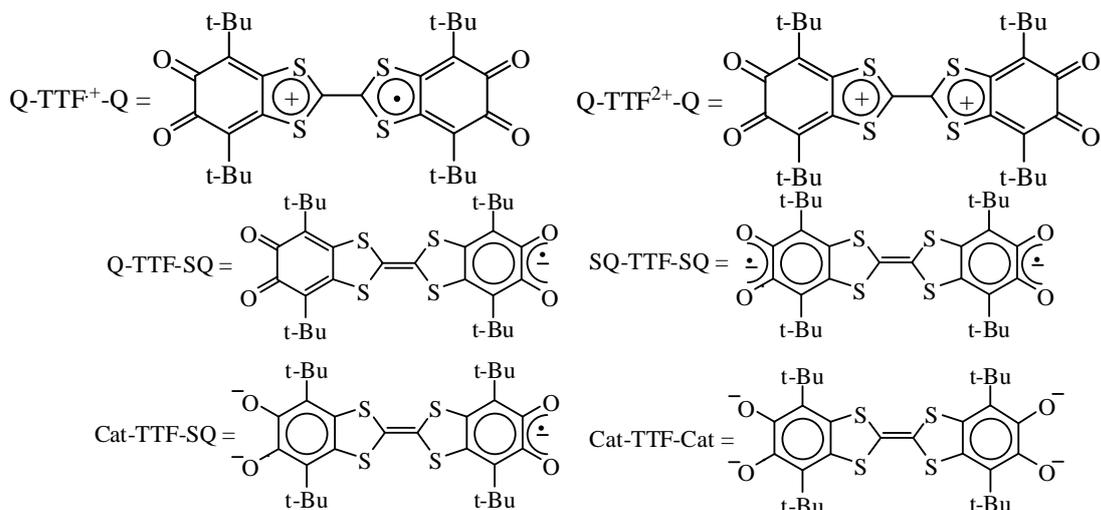
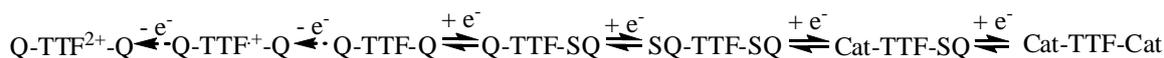
Черкасов В.К., Куропатов В.А., Клементьева С.В., Абакумов Г.А.

*Институт металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия*

*[cherkasov@iomc.ras.ru](mailto:cherkasov@iomc.ras.ru)*

Одна из тенденций современной координационной химии - поиск подходов к синтезу новых соединений с би- и полифункциональными лигандами. Наличие нескольких функциональных групп в составе координированного лиганда формирует новые каналы химического и физического воздействия на металлокомплексы, открывает возможности для создания на их основе новых полифункциональных материалов. 4,4',7,7'-Тетра-трет-бутил-2,2'-би-1,3-бензодитиол-5,5',6,6'-тетраон (**1**) синтезирован по оригинальной методике [1]. Как и все о-хиноны, он является редокс-активным лигандом. Наличие в составе **1** наряду с двумя о-хиноновыми ядрами донорного тетрагидрофульваленового фрагмента приводит к сильному внутримолекулярному переносу заряда, проявляющемуся в спектрах электронного

поглощения. Кроме того, за счет возможности постадийного одноэлектронного окисления TTF-фрагмента расширяется диапазон редокс-превращений **1**.



Синтезировано большое число производных **1**, содержащих лиганд в различных редокс-состояниях, в том числе: парамагнитных анион-радикальных солей Q-TTF-SQM<sub>n</sub> и металлокомплексов Q-TTF-SQML<sub>n</sub>, R<sub>n</sub>M'Cat-TTF-SQML<sub>n</sub>, биядерных комплексов R<sub>n</sub>MSQ-TTF-SQMR<sub>n</sub>, R<sub>n</sub>MCat-TTF-SQMR<sub>n</sub> и R<sub>n</sub>MCat-TTF-CatMR<sub>n</sub>, а также катион-радикальных солей [R<sub>n</sub>MCat-TTF-CatMR<sub>n</sub>]<sup>+</sup>.

Данная НИР выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы (Гос.контракт П839 от 25.05.2010), при поддержке Программы Президиума РАН № 18.

1. Kuropatov V., Klementieva S., Fukin G., Mitin A., Ketkov S., Budnikova Yu., Cherkasov V., Abakumov G. *Tetrahedron*, 2010, **66**, 7605-7611.

## A NEW CLASS OF MOLECULAR SYSTEMS AND SOLIDS WITH CORRELATED MAGNETIC AND DIELECTRIC BISTABILITY INDUCED BY THE PSEUDO JAHN-TELLER EFFECT

Bersuker I.B.

The University of Texas at Austin, Austin, TX 78712, USA

[Bersuker@cm.utexas.edu](mailto:Bersuker@cm.utexas.edu)

Chemical compounds with coexisting switchable properties have a variety of important applications. Based on our many-years studies of the Jahn-Teller effect and its implications in structure and properties of matter [1,2] we discovered a novel, practically inexhaustible class of molecular systems and solids that possess two stable and coexisting states with different, but correlated magnetic and dielectric properties (bistability). The common properties of the systems in this class are due to their common electronic background structure with half-filled-shell (HFS)  $e^2$  and  $t^3$  electronic configurations, where  $e$  and  $t$  are degenerate molecular orbitals. We have shown [3] that in such systems, in addition to the stable (Hund's) triplet state  $^3A_1$  (in case of  $e^2$ ) and quadruplet state  $^4A_2$  (in case of  $t^3$ ), in which the system has the highest possible symmetry, a strong pseudo Jahn-Teller interaction between the lowest two excited states ( $^1A_1$  and  $^1E_1$  in  $e^2$ ,  $^2T_1$  and  $^2T_2$  in  $t^3$ ) results a spin crossover and orbital disproportionation that produce a second (global) minimum, in which the system has the lowest spin ( $S=0$  in  $e^2$  and  $S=1/2$  in  $t^3$ ), and a distorted, low-symmetry configuration. Thus such systems possess two coexisting states, magnetic and non-polar and non-magnetic (low-spin) and polar (or quadrupolar).

The number of HFS systems is practically inexhaustible as they include organic and inorganic, transition metal and main group compounds in different aggregate states and structural varieties, including gas phase, solutions, and crystals in cluster, quantum dot, and thin film states, but not all such systems have the specific parameters required for practical use, in particular, sufficiently long lifetime of both states. A huge variety of transition metal compounds possess such properties;  $e^2$  configurations are formed in octahedral coordinated  $d^8$  metals and tetrahedral or cubic coordinated  $d^2$  metals, while  $t^3$  configurations are present in octahedral  $d^3$  and tetrahedral  $d^7$  systems. Ab initio calculations performed on a series of molecular systems and crystals (including estimates of

lifetimes) confirm the bistability properties and their possible practical applications. The calculations revealed also a giant magnetoelastic effect in  $\text{LiCuO}_2$  and  $\text{NaCuO}_2$  solids.

Quite recently experimental confirmation of the HFS bistability was obtained for a transition metal system in solution[4]: in a  $\text{Ni}^{2+}(d^8)$  center in azopyridine functionalized Ni-porphyrin ( $e^2$  configuration) two stable states, switchable by irradiation, are observed: high-spin with the highest symmetry of the environment and zero-spin in the distorted configuration, respectively, with is a 27 hours half-life of the metastable high-spin state.

1. I.B. Bersuker, *The Jahn-Teller effect*, Cambridge University Press, 2006
2. I.B. Bersuker, *Electronic Structure and Properties of Transition Metal Compounds. Introduction to the Theory*, Second Edition, Wiley, New York, 2010.
3. P. Garcia-Fernandez, I.B. Bersuker, and J.E. Boggs, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 104102.
4. S. Venkataramani *et al.*, *Science*, 2011, **331**, 445.

### IZOMERISATION MECHANISMS OF STEREOLABILE TRIS- and BIS- BIDENTATE OCTAHEDRAL COBALT (II) COMPLEXES: X-RAY STRUCTURE AND VARIABLE TEMPERATURE(VT) AND VARIABLE PRESSURE(VP) NMR KINETIC INVESTIGATIONS

Aurelian Gulea<sup>1</sup>, Fabrice Riblet<sup>2</sup>, Ghenadie Novitchi<sup>3</sup>, Lothar Helm<sup>2</sup>, Andri E. Merbach<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry Moldova State University, A.Mateevici str. 60. MD-2009 Chisinau, Moldova, e-mail: gulea@usm.md

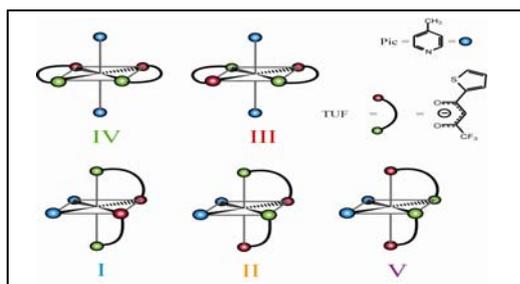
<sup>2</sup>Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, CH-1015 Lausanne, Switzerland

<sup>3</sup>Institute of Chemistry, Academy of Sciences of Moldova, Academiei str. 3. MD-2028

The understanding of isomerization processes in labile divalent 3d-metal complexes are still open to many questions. Though dynamic NMR spectroscopy in the conditions of VT and VP is a well-known tool to investigate rather inert complexes, it has also been successfully employed in stereochemical studies of labile cobalt(II) complexes in solution. Providing that the electron spin relaxation is at its optimum, NMR spectroscopy can be used to investigate equilibria and kinetics of isomeric forms of paramagnetic complexes in solution. It has been established that the dipolar pseudocontact component is the predominant factor for paramagnetic NMR chemical shift in Co(II) ( $^4T_{1g}$ ) coordination compounds.

Octahedral cobalt (II) complexes usually undergo substitution reactions according to dissociative pathways. By analogy, two isomerization patterns involving only single step dissociative mechanisms (pentacoordinated trigonal bipyramidal intermediate) can be suggested:

Monodentate dissociative mechanism: dissociative Pic bound/free ligand exchange may proceed with isomerization, or not. Bidentate bond-rupture mechanism: it involves the breaking of the weakest Co–O bond with the TUF ligand (closest to the  $\text{CF}_3$  withdrawing group). The reformation of the bond may lead to isomerization, or not. This mechanism is not purely dissociative, since TUF remains partially bonded to the metal centre in the intermediate. Hence this is a bond-rupture mechanism.



It can be shown that among the ten possible isomerization reactions, only six can directly occur for a single step dissociative mechanism. These six possible routes are shown.

Among those six routes, four ( $\text{II} \rightleftharpoons \text{IV}$ ,  $\text{II} \rightleftharpoons \text{I}$ ,  $\text{II} \rightleftharpoons \text{V}$ ,  $\text{II} \rightleftharpoons \text{IV}$  &  $\text{III} \rightleftharpoons \text{V}$ ) are common for both isomerization patterns suggested above. However the route  $\text{I} \rightleftharpoons \text{III}$  can occur for the monodentate dissociative mechanism but not for the

bidentate bond-rupture mechanism. In contrary, the route  $\text{III} \rightleftharpoons \text{IV}$  can occur for the bidentate case but not for the monodentate one. Over the whole range of temperature studied, a very good agreement between experimental and fitted data was obtained when the route  $\text{I} \rightleftharpoons \text{III}$  was neglected (see the excellent agreement between experimental and calculated spectra), while neglecting  $\text{III} \rightleftharpoons \text{IV}$  did not lead to an acceptable fit of the spectra. On the basis on these observations, the bond rupture mechanism is suggested for the isomerization of compound **1** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . The five possible isomers of the octahedral adduct  $[\text{Co}(\text{TUF})_2(\text{Pic})_2]$  were observed and identified by  $^{19}\text{F}$  NMR, in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . The thermodynamic parameters ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ) between all the isomers for the isomerization equilibria were determined. The lineshape analysis of the spectra allowed to identify the isomerization pathways. Among the two possible single step dissociative mechanisms, the bidentate single bond rupture gave the most satisfying fit over the whole temperature range.

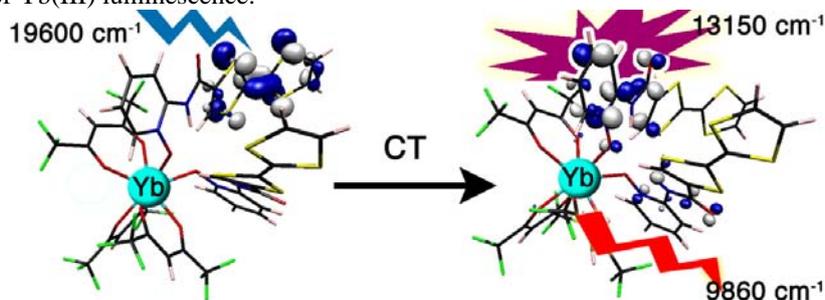
**MULTIFUNCTIONAL MOLECULAR MATERIALS :  
CONDUCTIVITY, MAGNETISM AND LUMINESCENCE**

L. Ouahab

*Equipe Organométalliques et Matériaux Moléculaires, Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226 CNRS-  
Université de Rennes 1, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes cedex, FRANCE  
ouahab@univ-rennes1.fr*

Compounds possessing at least two different properties, which may find practical applications, are considered as promising candidates for creation of multifunctional materials, in particular, conducting magnetic materials. Such properties may originate from the presence of different structural elements in the compound, responsible for ferromagnetism and conductivity. The approach to conducting magnetic materials may be based on combination of "conducting component" such as oxidized tetrathiafulvalene, which bears unpaired electrons on  $\pi$ -orbitals) and 3d or 4f metal, with unpaired electrons. Additionally, 4f lanthanides exhibit exiting specific luminescent properties. New TTF-based ligands suitable for the coordination of lanthanide ions and first " $\pi$ -f" system have been obtained and studied in our group.<sup>[1-3]</sup>

For example, one of these ligands is the tetrathiafulvalene-amido-2-pyridine-N-oxide donor (TTF-CONH-2-Py-N-oxide) which lead to three different structural families. In particular, the absorption spectroscopy of the  $[\text{Y}(\text{hfac})_3(\text{TTF-CONH-2-Py-N-oxide})_2]$  complex has been experimentally and theoretically studied. The irradiation at low-energy ( $19600 \text{ cm}^{-1}$ ) in the HOMO  $\rightarrow$  LUMO+1/+2 charge transfers of the  $[\text{Yb}(\text{hfac})_3(\text{TTF-CONH-2-Py-N-oxide})_2]$  compound provokes the fluorescence ( $13150 \text{ cm}^{-1}$ ) of the donor and the luminescence of the Yb(III) ion (centered on  $9860 \text{ cm}^{-1}$ ). We have shown that the donor is an efficient charge transfer antenna for the sensitization of Yb(III) luminescence.<sup>[4]</sup>



1. *Inorg. Chem.* 2009, **48**, 4631.
2. *Inorg. Chem.* 2009, **48**, 7421.
3. *Chem. Commun.* 2009, 3777.
4. *Chemistry. E. J.*, 2010, **16**, 11926

**СТАБИЛИЗАЦИЯ НАНОКРЕМНИЯ КАРБЕНАМИ**

Асланов Л.А.

*Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия  
aslanov@struct.chem.msu.ru*

Нанокремний, полученный лазерной абляцией в атмосфере гелия или аргона, не обладает фото-, катодо- или электролюминесценцией из-за наличия на поверхностях нанокристаллов оборванных связей кремния, которые являются каналами безызлучательного стока энергии возбуждения. До сих пор широко распространено ошибочное мнение о том, что покрытие наночастиц кремния лигандами необходимо только для предотвращения агрегации наночастиц после их получения, а квантовый размерный эффект обеспечит в одиночку фото- и электрооптические свойства нанокремния. Чтобы заставить нанокремний излучать, необходимо удалить с поверхности нанокристаллов кремния все оборванные связи, и делается это с помощью лигандов гидридных, оксидных, алкоксидных, алкильных и многих других, - которые покрывают всю поверхность наночастиц. Следовательно, исследование нанокремния должно вестись с учетом закономерностей и методов координационной химии, а не только квантового размерного эффекта.

Отличием нанокластеров кремния с алкильными и гидридными лигандами от нанокластеров кремния с оксидными лигандами является то обстоятельство, что дырка электрон-дырочной пары располагается не на лигандах, а на поверхности кристаллического ядра нанокластера вместе с электроном (Френкелевский экситон или экситон малого радиуса). Такие нанокластеры кремния обладают свечением во всем диапазоне видимого света, в том числе в синей области (и даже в ближнем ультрафиолете).

Однако метода синтеза, который бы обеспечивал нужный размер нанокластеров до последнего времени не было. Нами разработан такой метод, в котором размеры нанокластера кремния ограничиваются размерами заместителей у атомов азота азотгетероциклических карбенов. 1,3-диметилимидазол-илиден формирует кластеры кремния диаметром около 3 нм в пике распределения. Последние имеют алмазоподобную кристаллическую структуру и яркую фото- и катодоллюминесценцию. Присутствие карбеновых лигандов на поверхности нанокластеров было доказано методом твердотельной ЯМР-спектроскопии. Восстановление такого инертного вещества как тетраэтилортосиликат (ТЭОС) таким относительно мягким восстановителем как боргидрид натрия в отсутствие карбена не идет вовсе, также как восстановление карбена в отсутствие ТЭОСа. Однако две эти реакции являются сопряженными. Размеры получающихся нанокластеров кремния в среднем равны 2 нм; они имеют алмазоподобную кристаллическую структуру. Их химический состав (кремний) был доказан методом спектроскопии энергетических потерь электронов.

Вывод: контроль лигандного окружения нанокластеров кремния – важнейшее условие стабильности фотофизических свойств нанокремния, и приемы работы координационной химии с нанокремнием – путь к успеху в этой области знаний и технологических инноваций.

### ГИБРИДНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КЛАСТЕРОВ БОРА И БОРСОДЕРЖАЩИХ КЛАТРОХЕЛАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ЛЕКАРСТВА

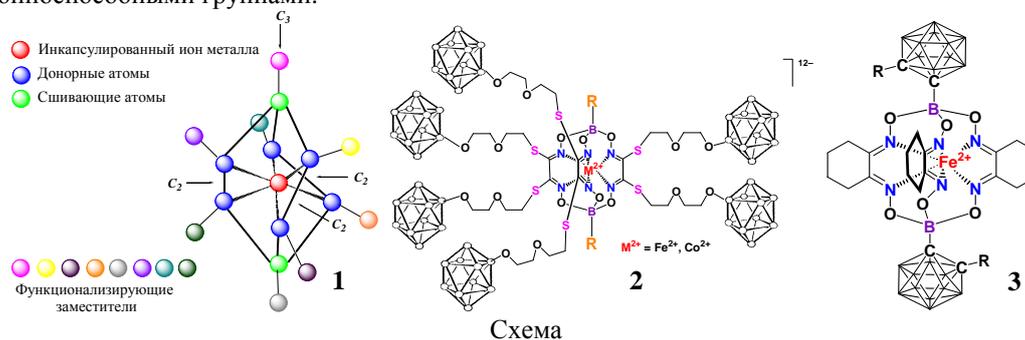
Волошин Я.З.<sup>1</sup>, Кузнецов Н.Т.<sup>2</sup>, Жижин К.Ю.<sup>2</sup>, Варзацкий О.А.<sup>1</sup>, Бубнов Ю.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

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

voloshin@ineos.ac.ru

Современный подход к скринингу лекарственных препаратов базируется на нескольких парадигмах и эмпирических правилах, которые существенно ограничивают круг изучаемых химических соединений. В результате целые классы соединений являются *terra incognita* для молекулярных биологов, фармакологов и клиницистов. Концепция «топологических лекарств» предполагает изучение жестких клеточных неорганических, органических и гибридных молекул – ксенобиотиков как потенциальных эффективных, специфических и низкорезистентных предшественников лекарственных препаратов. К таким соединениям относятся производные адамантана, проявившие противовирусную и анти-Паркинсоническую активность, а также функционализированные фуллерены и металлокарбораны, являющиеся специфическими и высокоэффективными ингибиторами протеазы ВИЧ. Клатрохелаты, которые характеризуются доступностью и химической устойчивостью, а также легкостью функционализации их молекул по четырем осям с использованием до восьми центров функционализации (Схема, 1), также предлагаются в качестве ингибиторов этого фермента. Комплексы этого типа были использованы в качестве молекулярной платформы для синтеза политопных соединений с *клозо*-борат-(2) и карборанил-содержащими (3) заместителями для целей бинарной лучевой терапии злокачественных новообразований (Схема). В частности, *клозо*-борат-содержащие клатрохелаты железа и кобальта(II) были получены нуклеофильным замещением атомов галогенов макробициклических предшественников с *клозо*-боратными анионами, содержащими спейсерные заместители с терминальными реакционноспособными группами.



*In vitro* изучено ингибирование транскрипции T7 РНК-полимеразы моно- и бис-клатрохелатами железа(II). Ряд клеточных комплексов проявил неожиданно высокую ингибирующую активность по отношению к этому ферменту, причем бис-клатрохелаты эффективно ингибируют транскрипцию T7 РНК-полимеразы в наномолярных концентрациях и могут рассматриваться в качестве перспективных предшественников противоопухолевых и противовирусных препаратов. Наблюдаемый эффект по данным молекулярного докинга обусловлен образованием супрамолекулярных ансамблей фермент («хозяин») – клатрохелат («гость»).

## БИОНЕОРГАНИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ КЛАСТЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ БОРА: МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т.

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

Для успешной реализации  $^{10}\text{B}$ -нейтронозахватной терапии раковых опухолей необходимо осуществить направленный синтез борсодержащих веществ, которые способны избирательно доставлять в клетки злокачественных опухолей изотоп  $^{10}\text{B}$ , обеспечивать его оптимальное микрораспределение и оставаться в клетках в течение необходимого для облучения периода времени. В докладе сделана попытка систематизировать и обобщить результаты многолетних комплексных экспериментальных и теоретических исследований, направленных на создание производных кластерных соединений бора с фармакологической активностью.

Рассмотрены новые подходы к химическому конструированию бионеорганических систем на основе кластерных соединений бора, в основе которых лежат реакции присоединения нуклеофилов к кратным связям нитрильных производных клозо-декаборатного аниона  $[2-\text{B}_{10}\text{H}_9(\text{N}\equiv\text{C}-\text{R})]^-$ , где R – Alk, Ar. Такие подходы позволили синтезировать и систематически исследовать серию теоретически и практически важных соединений относящихся к классам N-борированных амидинов и имидатов, в том числе веществ, способных к направленной доставке изотопа бора-10 в злокачественные новообразования, с целью последующего осуществления  $^{10}\text{B}$ -нейтронозахватной терапии рака.

Второй путь создания соединений для  $^{10}\text{B}$ -НЗТ - целенаправленное конструирование производных клозо-декаборатного аниона с пendantsными функциональными заместителями. Удаленность таких заместителей от кластера позволяет использовать для их модификации обычные органические реакции. Установлено, что в большинстве случаев в результате реакции циклические заместители оксониевого типа раскрываются, с образованием пendantsных функциональных групп. В разработанных нами методах в качестве нуклеофильных реагентов могут быть использованы различные типы анионных и нейтральных нуклеофилов. Предложены методики синтеза замещенных производных клозо-боратных анионов, позволяющие вводить как «малые» циклы с одним гетероатомом, так и «большие» циклические молекулы, например, краун-эфиры. В свою очередь, при последующей модификации таких заместителей возможно создание соединений с разной длиной пendantsной цепочки, варьируя при этом число и тип донорных атомов в заместителе, степень удаленности функциональной группы от кластера бора.

Итоговый раздел доклада посвящен анализу специфической биологической активности и перспективам практического применения борсодержащих биологически активных соединений, в том числе производных карбонил-клозо-боратов; модифицированных клозо-боратами амфифильных производных высших жирных спиртов и глицеролипидов алкильного типа, клозо-борат-клатрохелатов и фталоцианинов и других типов клозо-боратов с гетероциклическими экзо-полиэдрическими группами. Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты 11-03-00904 и 10-03-00397) и Грантов Президента РФ НШ-3321.2010.3 и МД-3876.2011.3.

## МАГНИТОТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ПОРФИРИНОВЫХ И ПОРФИРАЗИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ МАРГАНЦА(III) И ЛАНТАНИДОВ(III)

Захаров А. Г., Королев В. В., Ломова Т. Н., Королев Д. В.  
*Институт химии растворов РАН, г. Иваново, Россия*

Использование магнитных материалов основано на проявлении ими специфических свойств. Мягкие ферромагнетики и магнитооптические материалы используются для записи информации, магнитоотрицатели, изменяющие размер при изменении внешнего магнитного поля – как источники ультразвука, электреты, проявляющие при механических нагрузках пьезоэффект – в микрофонах, датчиках давления, измерителях вибрации. Большие перспективы обещает использование ещё одного свойства, а именно, способности изменять собственную температуру при помещении в магнитное поле (магнитокалорический эффект, МКЭ). Недавно [1] мы обнаружили такое свойство у комплексов ряда переходных металлов с ароматическими лигандами – замещенными порфиринами и порфиразином.

В докладе рассматриваются результаты исследования микрокалориметрическим методом магнитокалорических свойств (МКЭ, теплоёмкости и изменения энтальпии и энтропии в процессе намагничивания) 6%-ных водных суспензий комплексов марганца(III) с 5,10,15,20-тетрафенилпорфином, 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфином и 2,3,7,8,12,13,17,18-окта-*пара*-трет-бутилфенилтетраазопорфином

и некоторых лантанидов(III) с 5,10,15,20-тетрафенилпорфином общей формулы (X)MP, в зависимости от природы ацидолиганда X.

Установлено, что высокодисперсные частицы комплексов обладают парамагнитными свойствами. Определены положительные значения МКЭ, увеличивающиеся с ростом индукция магнитного поля, и чувствительные к природе ароматического макроцикла и ацидолиганда. Присутствие аза-групп в структуре комплекса приводит к уменьшению МКЭ в сравнении с порфириновым из-за более эффективного переноса заряда с орбиталей макроцикла на катион марганца. Теплоемкость комплексов, как правило, экстремально зависит от величины магнитного поля с максимумом в средних полях, высота которого зависит от электронной природы мезо-мостиковых групп.

На основании экспериментальных данных по МКЭ и удельной теплоемкости определены температурные и полевые зависимости изменений энтальпии, магнитной части молярной теплоемкости и магнитной части энтропии комплексов. Рассмотрены закономерности динамики численных значений этих параметров марганцевых комплексов при наложении возрастающего магнитного поля, а также закономерности влияния ацидолиганда в пентакоординационных комплексах на их магнитотепловые свойства.

Показано, что модификации в структуре макроцикла более эффективны для регулирования магнитотепловых свойств в сравнении со сменой ацидолигандов в пентакоординационных комплексах марганца(III). При замене хлоридного лиганда на ацетатный в составе (X)GdTPP, проявляющих наиболее заметные магнитотепловые свойства, МКЭ и его зависимость от температуры значительно повышаются. В случае (Cl)GdTPP МКЭ практически не зависит от температуры. Приведён анализ связи магнитотепловых свойств со структурой комплексов лантанидов(III). Показано, что причиной изменения магнитотепловых свойств при замене аксиального лиганда в комплексах гадолиния и в комплексах Ln с несимметрично заполненной f-оболочкой являются соответственно непланарная геометрия координационного узла и специфика электронных свойств центрального иона.

1. Victor V. Korolev Marija E. Klyueva Igorj M. Arefyev Anna G. Ramazanova Tatyana N. Lomova // *Macroheterocycles*. 2008. V. 1. № 1. P. 68-71

## НОВЫЕ ПРОТЕКТОРЫ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО СТРЕССА

Милаева Е.Р.

*МГУ имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*  
*milaeva@org.chem.msu.ru*

В докладе представлен новый подход в бионеорганической (биоэлементоорганической) химии к созданию перспективных кандидатов для терапии патологических состояний, индуцированных окислительным стрессом организма. Методология основана на биомиметическом конструировании физиологически активных комплексов металлов и элементоорганических соединений с использованием аналогов природных антиоксидантов ряда токоферолов и биогенных элементов. Представлен краткий обзор разработанных методов получения, комплекса исследования физико-химических свойств и физиологической активности новых соединений, содержащих антиоксидантные 2,6-диалкилфенольные фрагменты. Биологическая активность исследована с использованием окислительных процессов (1) пероксидного окисления липидов *in vitro* в интактных митохондриях, изолированных из печени и мозга крыс линии *Wistar*, (2) *in vitro* в нейронах, гомогенатах печени и мозга крыс и рыб, (3) в модельных реакциях окисления липосом и ненасыщенных жирных кислот, восстановления радикалаДФПГ, CUPRAC-тесте, (4) в ферментативных реакциях генерирования активных метаболитов кислорода на примере *ксантиноксидазы*, *липоксигеназы*, *каталазы*, *супероксиддисмутазы*. Для серии соединений-лидеров проведены исследования *in vivo* с использованием лабораторных животных и рыб (*Asipenser gueldenstaedti* B.). Изучены активность в реакциях окисления, растворимость, перенос через гематоэнцефалический барьер, ингибирование ключевых ферментов семейства *цитохромов P450*. Активность соединений зависит от природы элемента (металла) и может варьироваться от антиоксидантной до прооксидантной, что связано с конкурентным участием в окислительных процессах различных редокс-активных центров. Мембранно-активные политопные элементоорганические соединения и комплексы биометаллов представляют интерес как перспективные протекторы окислительного стресса, митопротекторы, нейропротекторы, средства адресной доставки.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (09-03-00090, 09-03-12261 офи\_м, 10-03-01137), Программы №9 ОХНМ РАН «Медицинская химия», Федеральной Целевой Программы (грант 02.513.12.0033), NATO PDD(CP)-(CBP.NR.NRCLG 982211, (CBP.NR.NRCLG 983167, (CBP.EAP.CLG 983239).*

E.Milaeva. Metal-based antioxidants – potential therapeutic candidates for prevention the oxidative stress (Review). *Current Topics in Medicinal Chemistry*, 2011, vol. 12 (in press). *Bioinorg. Chem. & Appl.* 2010, ID 165482. *Applied Cat. B: Env.*, 2011, 101, 417-425. *Inorg. Chim. Acta*, 2010, 363, 1455–1461. *Inorg. Chem.* 2010, 49, 488–501. *Макрогетероциклы*. 2010, 3, 139-144. *J. Catal.*, 2010, 270, 153-162. *ДАН*, 2010, 432, 629-631; 2008, 419, 62–64. *Talanta*. 2009, 78, 126-131. *Heteroatom Chem.*, 2009, 20, 70-80; 2008, 19, 490-494; 562-568. *Eur. J. Med. Chem.* 2008, 43, 327-335. *J. Inorg. Biochem.* 2008, 102, 1348–1358. *Cat. Comm.* 2007, 8, 2069-2073. *J. Organomet. Chem.* 2007, 692, 5339-5344. *Mol. Phys.* 2007, 105, 2185-2194. *Изв. АН. Сер. хим.* 2007, 737-743, 744-750; 800-803.

## КОМПЛЕКСЫ 3D-МЕТАЛЛОВ С АНИОНАМИ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Сидоров А.А., Новоторцев В.М., Еременко И.Л.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*  
[sidorov@igic.ras.ru](mailto:sidorov@igic.ras.ru)

Получен ряд полиядерных гомо- и гетерометаллических комплексов с анионами некоторых дикарбонных кислот, показывающий интересные новые возможности в синтезе полиядерных координационных соединений.

Хелатирующие анионы замещенных малоновых кислот (диметилмалоновой - DMM, бутилмалоновой - ВМА и циклопропандикарбонной - CPDC) образуют водорастворимые соединения, обычно кристаллизующиеся в виде 1D, 2D или 3D координационных полимеров. В составе таких полимеров можно сочетать атомы металлов различной природы: Cu-K, Cu-K-M (M=Mg, Ni, Co), Cu-Ag, Cu-Li, Co-K. Несмотря на близость геометрических характеристик DMM и CPDC анионов, комплексы аналогичного состава с ними могут иметь существенно различное строение или кристаллическую упаковку. Соединение  $\{CuBa(DMM)_2\}_n$  представляет собой пористый 3D-полимер, имеющий необычное строение: в нем имеются гидрофобные полости, представляющие собой параллельно расположенные прямые каналы, диаметром около 8Å. В случае аналогичного соединения  $\{CuBa(CPDC)_2\}_n$  такие полости отсутствуют.

Неожиданным оказалось строение K-Co соединений, полученных в тех же условиях, что  $\{K_2Cu(DMM)_2\}_n$ . В соединении состава  $\{K_8[Co_{36}(OH)_{20}(DMM)_{30}] \cdot 58H_2O\}_n$  ионы калия связывают высокосимметричные анионы, образованные тридцатью шестью атомами кобальта: 12 внешних атомов кобальта находятся в вершинах кубооктаэдра, а 24 внутренних - искаженного ромбокубооктаэдра (того из двух, у которого каждая квадратная грань сочленяется с четырьмя такими же; искажение выражается в том, что квадратные грани, принадлежавшие исходному кубу, превращены в прямоугольные, а принадлежавшие секущему исходный куб октаэдру – в трапецевидные).

Типично мостиковые анионы 1,1-циклогександиуксусной кислоты ( $CHDA^{2-}$ ) способны формировать островные соединения в сочетании с анионами монокарбонных кислот. Эти соединения имеют аналоги, образованные только анионами монокарбонных кислот.

Но самым интересным оказалось получение необычного макрополициклического соединения  $[K_2Cu_{16}(H_2O)_6(Py)_8(OH)_2(CHDA)_{16}] \cdot EtOH \cdot MeCN \cdot 3H_2O$ . Медьсодержащий карбоксилатный остов в представленном соединении образован восемью эквивалентными биядерными фрагментами,  $\{Cu_2(Py)(X)(\mu-OOC-)_4\}$  (X = H<sub>2</sub>O или OH). При этом каждый дианион  $CHDA^{2-}$  биядерного фрагмента за счет второй карбоксильной группы соединен с четырьмя аналогичными биядерными фрагментами  $\{Cu_2\}$ . Результатом такого связывания является макрополициклическая трехмерная система, подобная каркасу квадратной антипризмы. В полости антипризмы, открытой со стороны квадратных граней, входят два иона калия. По отношению к ионам калия шестнадцатиядерный дианион выступает в роли сложного металлосодержащего макрополициклического лиганда. Характер координационного окружения иона калия одновременно имеет черты окружения, наблюдаемые в случае краун-эфиров и каликсаренов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 11-03-00556, 11-03-00735), Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (грант НШ-3672.2010.3), Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК-14.740.11.0363) и Российской академии наук.*

## DZIALOSHINSKY-MORIYA INTERACTION AND SPIN DYNAMICS, POLARIZATION, TOROIDAL MOMENT, SPIN CHIRALITY IN V<sub>3</sub> NANOMAGNET

Belinsky M.I.

*School of Chemistry, Tel Aviv University, Tel Aviv, Israel,*  
[belinski@post.tau.ac.il](mailto:belinski@post.tau.ac.il)

Metal clusters have attracted a lot of interest as nanoscale molecular magnets and the elements for potential application in molecule-based quantum computation, storage, and magnetoelectronics. We study the spin dynamics, electric polarization, toroidal and magnetic moments, spin chirality and spin canting in the spin-

frustrated  $V_3$  nanomagnet with the Heisenberg  $\mathbf{H}=\sum \mathbf{J}(\mathbf{S}_i\mathbf{S}_j)$  and the Dzialoshinsky-Moriya (DM) interaction  $\mathbf{H}_{DM}=\sum \mathbf{D}_{ij}[\mathbf{S}_i\times\mathbf{S}_j]$ , where  $D_z$  - the out-of-plane,  $D_x$ ,  $D_y$  - in-plane DM parameters. We show that the spin current (inverse DM) mechanism of electric polarization, proposed for multiferroics, is the driving force of polarization  $P_z$  directed perpendicular to  $V_3$  triangle plane,  $P_z\parallel Z$ , and parallel to the spin chirality vector  $\kappa$ . For  $V_3$  with the ground state of the right vector chirality ( $\kappa_z=1$ ), the spin current mechanism leads to polarization  $P_z$ , which increases nonlinearly with increasing magnetic field  $B_z$ , reaches a maximum at the avoided level crossing field and then gradually decreases at higher fields,  $B_z\parallel Z$ . The system with the ground state of the left vector chirality ( $\kappa_z=-1$ ) demonstrates an analog of the effect of the polarization  $P_z$  memory, which was observed in multiferroics: the absence of polarization in the spin-frustrated state characterized by the spin chirality  $\kappa_z$  and significant polarization in the collinear state with zero chirality. The microscopic theory explains the field dependence of the polarization  $P_z$ .

The proposed microscopic mechanism of the field-induced change of the spin canting, governed by the  $D_x$  exchange, shows for  $V_3$  with the right chirality ground state that the increasing field  $B_z$  opens the ground state ( $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2, \mathbf{S}_3$ ) spin umbrella up to the maximum spin canting angle  $\alpha=\pi/4$ , then, the subsequent increase of the field closes the umbrella. This spin dynamics is accompanied by an increase in the individual  $\langle S_i \rangle$  spin projections. Microscopic consideration of the energy-levels repulsion shows the opposite spin dynamics in the ground and excited states of the avoided level crossing structure. The spin dynamics strongly depends on the spin chirality of the ground state of the  $V_3$  nanomagnet.

The in-plane  $D_y$  coupling results in the toroidal moment  $T_z$ , which increases non-linearly with the increase of the field  $B_z$ , up to the maximum magnitude at level crossing field, and then decreases at higher fields. The microscopic theory explains the toroidal moment behavior by the twisting and untwisting of the ( $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2, \mathbf{S}_3$ ) spin umbrella in the increasing field  $B_z$ . The polarization  $P_z$  [toroidal moment  $T_z$ ] is proportional to the radial [tangential] in-plane spin fluctuations governed by the DM  $D_x$  [ $D_y$ ] exchange. The combined effect of  $D_x$  and  $D_y$  interactions results in the simultaneous coexistence of low-temperature polarization  $P_z$  and toroidal moment  $T_z$ , as well as the in-plane  $\phi$ -spin canting, which depends on the  $D_y/D_x$  relation. In addition to the spin chirality  $\kappa_z$  and  $\chi$ , the polarization  $P_z$  and toroidal moment  $T_z$  are the characteristics which correlate with the spin canting  $\phi$  in the plane.

The coupling between the vector  $\kappa_z$  (scalar  $\chi$ ) spin chirality and magnetic field  $B_z$  is non-linear. The correlations between the polarization  $P_z$ , vector  $\kappa_z$  and scalar  $\chi$  spin chirality, spin canting and spin fluctuations, tunneling gap, toroidal and magnetic moments were found. The ground state vector spin  $\kappa_z$  chirality determines the DM mixing of the spin-frustrated and collinear spin states and tunneling gaps in the ground branch. The polarization  $P_z$  and toroidal moment  $T_z$  depend non-linearly on the chirality  $\kappa_z$  value, while magnetic moment  $\mu_z$  is linear proportional to  $\kappa_z$ . Under the field  $B_z$  reversal along the Z-axis, the chirality vector  $\kappa_z$  and polarization  $P_z$  do not change the direction, while the scalar chirality  $\chi$  and toroidal moment  $T_z$  change the sign.

The DM induced polarization, toroidal and magnetic moments, spin chirality and fluctuations, governed by the applied magnetic field, are of great interest for possible applications of the trinuclear DM analogues of multiferroics as nanoscale devices.

## МИКРО- И МЕЗОПОРИСТЫЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

Федин В.П.

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

Пористые металлорганические координационные полимеры являются новым классом соединений, имеющим перспективы широкого практического применения, прежде всего для сорбции газов, разделения сложных смесей и катализа. В докладе будут представлены наши последние результаты в химии микропористых и мезопористых металлорганических координационных полимеров (МОКП), построенных на основе карбоксилатов металлов.

Разработаны методы синтеза МОКП  $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2[\text{Zn}_3(\text{bdc})_4]\cdot\text{DMF}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**1**) ( $\text{H}_2\text{bdc}$  = 1,4-бензолдикарбоновая кислота) и  $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2[\text{Zn}_3(\text{bpdc})_4]\cdot 5\text{DMF}$  (**2**) ( $\text{H}_2\text{bpdc}$  = 4,4'-бифенилдикарбоновая кислота). По данным РСА трехмерные анионные каркасы построены из слоев карбоксилатов цинка, связанных через дополнительные карбоксилат-анионы таким образом, что в этих структурах имеются каналы размером  $4\times 6$  Å (для **1**) и  $5\times 8$  Å (для **2**). Изучена термическая стабильность, реакции замещения гостевых молекул и люминесцентные свойства. [1]

МОКП, содержащий трехмерный электронейтральный каркас  $[\text{Zn}_4(\text{dmf})(\text{ur})_2(\text{ndc})_4]$  ( $\text{H}_2\text{ndc}$  = 2,6-нафталиндикарбоновая кислота, ur = уротропин), является перманентно пористым и стабилен при удалении или замене гостевых молекул. Перманентная пористость подтверждена данными по сорбции

азота и водорода. Превращения монокристаллов в монокристаллы при замене гостевых молекул (бензол, толуол, ферроцен, цемантрен и др.) изучены методом РСА. [2]

Интересным представителем мезопористых МОКП является терефталат хрома(III), MIL-101, имеющий размеры полостей до 3.8 нм и площадь внутренней поверхности по Лэнгмюру 5900 м<sup>2</sup>/г. Изучены реакции включения различных наноразмерных полиоксометаллатов в мезопористости MIL-101. Показано, что полученные соединения включения являются эффективными гетерогенными катализаторами жидкофазного селективного окисления различных органических субстратов «зелеными» окислителями (кислород или пероксид водорода). [3-5]

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российской академии наук (программа Отделения химии и наук о материалах РАН № 5.6.1) и РФФИ (грант № 11-03-00112).*

1. S.A.Sapchenko, D.N.Dybtsev, D.G.Samsonenko, V.P. Fedin. *New J. Chem.*, 2010, **34**, 2445.
2. S.A. Sapchenko, D.G. Samsonenko, D.N. Dybtsev, M.S. Melgunov, V.P. Fedin. *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 2196.
3. N.V. Maksimchuk, K.A. Kovalenko, S.S. Arzumanov, Y.A. Chesalov, M.S. Melgunov, A.G. Stepanov, V.P. Fedin, O.A. Kholdeeva. *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 2920.
4. N.V. Maksimchuk, K.A. Kovalenko, V.P. Fedin, O.A. Kholdeeva. *Adv. Synth. Catal.*, 2010, **352**, 2943.
5. N. V. Maksimchuk, M. N. Timofeeva, M. S. Melgunov, A.N. Shmakov, Yu. A. Chesalov, D. N. Dybtsev, V. P. Fedin, O. A. Kholdeeva. *J. Catal.*, 2008, **257**, 315–323.

## СОВРЕМЕННОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО СИНТЕЗА

Филатов А.И.

ООО «Миллаб» Москва  
af@millab.ru

Современный уровень технологий требует применения высококачественных наукоемких материалов и технологий их получения. Разработка процессов их производства требует применения современного надежного оборудования, отвечающего международным стандартам. При выборе оборудования важно учитывать такие его параметры, как качество и надежность, а также доступность и оперативность сервисного обслуживания.

Компания МИЛЛАБ предлагает комплексные реакторные установки оснащенные всей необходимой аппаратурой от термостатирования до аналитического контроля и автоматики.

В докладе дан обзор современного оборудования для лабораторного синтеза, поставляемого ведущими европейскими компаниями-производителями.

**Установки параллельного синтеза Radleys, Англия.** Компактные 6, 12, 24-местные реакционные станции на базе стандартных магнитных мешалок. Предназначены для оптимизации и отработки процессов синтеза в катализе, комбинаторной и полимерной химии, получения нано-частиц и материалов, твердофазного синтеза, очистки небольших количеств целевого продукта, а также пробоподготовки в лабораториях контроля качества. Позволяют вести работу с емкостями от 0,25 до 250 мл в единых условиях перемешивания, нагрева/охлаждения и среде инертного газа.

**Настольные стеклянные реакторы Radleys Ready и Radleys Lara, Англия.** Предназначены для наработки небольших количеств целевого продукта, а также отработки параметров в условиях масштабирования процесса в вакууме или инертной атмосфере. Позволяют работу на едином стенде с взаимозаменяемыми реакционными емкостями от 100 мл до 5 л лабораторной или промышленной геометрии. Система Lara оборудована встроенным верхним приводом, насосом заполнения/слива теплоносителя и разъемами для подключения исполнительных и измерительных приборов. Программное обеспечение позволяет составлять гибкие системы управления с обратными связями для полного контроля над процессом.

Также в докладе дан краткий обзор реакторов высокого давления из нержавеющей стали **Juchheim, Германия**; пилотных реакторных установок **DeDietrich, Германия**.

Одним из важнейших составляющих стабильной работы оборудования является его своевременное техобслуживание и квалифицированный ремонт.

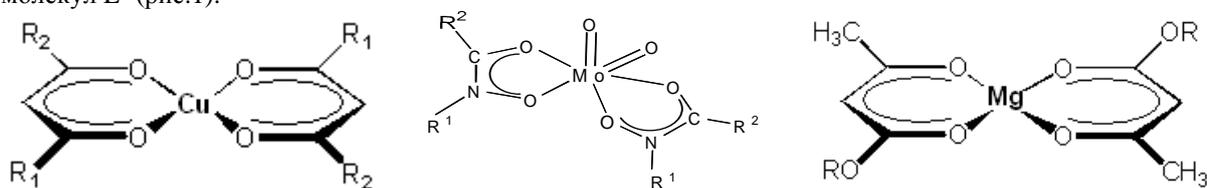
Наши сервисные инженеры проходят ежегодный стажировку на заводах производителей, учувствуют в **процессе** проектирования реакционных систем, осуществляют инсталляцию, пуско-наладку и запуск, обучение персонала заказчика работе с оборудованием, гарантийный и постгарантийный ремонт с использованием оригинальных запчастей и комплектующих.

## ГЕТЕРОГЕННО-ГЕТЕРОФАЗНАЯ ТРИБОХИМИЯ $\beta$ -ДИКАРБОНИЛЬНЫХ И ГИДРОКСАМАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ

Пехньо В.И., Дзюба В.И., Коваль Л.И., Ильницькая Е.Л.

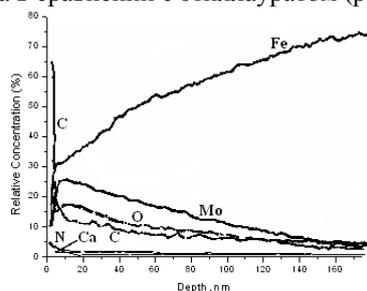
Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина  
pekhnyo@ionc.kiev.ua

При разработке современных процессов получения веществ, композитов и др. значительное внимание уделяется их экобезопасности, энерго-, ресурсосбережению, чем и руководствуются при разработке новых смазочных композиций. Наиболее перспективны в этом плане гибридные композиции – растворы комплексов, составные части которых биородственны окружающей среде: центральные атомы – биометаллы, лиганды – гидроксамовые кислоты,  $\beta$ -кетозэфиры, базовая среда – растительные масла. Синтезировано, спектрально-структурно охарактеризовано 15 новых комплексов  $(\text{MoO}_2)^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , общего состава  $(\text{MoO}_2)\text{L}'_2$ ,  $\text{CuL}''_2$ ,  $\text{MgL}''_2$ , где  $\text{L}'$  – гидроксамовые кислоты,  $\text{L}''$  –  $\beta$ -дикетоны,  $\beta$ -кетозэфиры, исследованы трибохимические свойства их растворов в этиллаурате. По данным РСА комплексы Мо квазиоктаэдрического строения с бидентатной координацией  $\text{L}'$  и *cis*-расположением атомов кислорода хелатных колец. В комплексах Cu и Mg центральный атом формирует искаженный плоско-квадратный координационный узел, окруженный четырьмя атомами кислорода бидентатно координированных молекул  $\text{L}''$  (рис.1).



Особенности строения координационных соединений согласуются с данными ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , электронной поглощения, ИК, рентгенофотоэлектронной спектроскопии. Отсутствие сигналов протонов (ЯМР), полос поглощения гидроксильных группировок, наличие валентных связей (M-O) (ИК), формальные степени окисления Mo(VI), Cu(II), Mg(II) и неравноценность атомов кислорода окружения металлов (РФС) свидетельствуют о формировании квазиоктаэдрического, плоско-квадратного строения координационных узлов металлов.

Методом Оже-спектроскопии установлено, что растворы комплексов молибдена и меди в этиллаурате обеспечивают трибодиффузию Mo и Cu в поверхность пар трения (стандарт ASTM D – 4172-94) на глубину 80-500 нм. При этом концентрация металлов (0,6 – 1,1 ат.%) соизмерима с содержанием Cr, легирующего компонента стали ШХ-15. Наблюдается существенное уменьшение коэффициентов трения и пятен износа уже вначале процесса в сравнении с этиллауратом (рис.2).



Концентрационное распределение элементов по толщине для композиции базовое масло +  $\text{MoO}_2(\text{DHA})_2$ , матрица – сталь ШХ-15.

## КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ С НОВЫМИ ТИПАМИ ХИРАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПРИРОДНЫХ ТЕРПЕНОВ

Ларионов С.В.<sup>1</sup>, Ткачѳв А.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения РАН, Россия  
lar@niic.nsc.ru

К актуальному направлению – синтезу координационных соединений с хиральными органическими лигандами природного происхождения относится получение комплексов металлов с лигандами – производными энантимерно чистых терпенов, выделяемых при переработке лесохимического сырья.

Такие комплексы используют в асимметрическом катализе, они перспективны как хиральные функциональные материалы (магнетики, люминофоры, сенсоры) и биоактивные вещества. Ранее получены комплексы с несколькими типами хиральных N-содержащих лигандов на основе терпенов [1]. Развивая исследования, мы синтезировали новые типы хиральных производных терпенов (в том числе S-содержащих), имеющих как открытоцепную, так и замкнутую топологию ансамблей донорных гетероатомов. Это позволило получить значительную группу комплексов. Синтезированы комплексы Fe(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) и Pd(II) с бидентатными пиразолилхинолином и пиразолинолхинолином – производными (+)-3-карена. Получены комплексы Cu(II) и Pd(II) с бидентатным  $\alpha$ -тиооксимом – производным  $\alpha$ -пинена, соединения Cu(II) с тридентатными пропилендиаминодиоксимом – производным (+)-3-карена и основанием Шиффа на основе  $\alpha$ -пинена. Выделены комплексы Ni(II), Cu(II) и Pd(II) с бис- $\alpha$ -тиооксимом – производным (+)-3-карена, проявляющим 3 типа лигандной функции. Синтезирован двухъядерный комплекс Cu(II) с тетрадентатным бис-эфираминооксимом – производным (+)-лимонена. Получены двухъядерные комплексы Pd(II) с тетрадентатными мостиково-хелатообразующими диаминодиоксимами – производными различных терпенов. Выделен комплекс Ni(II) с пентадентатным C<sub>2</sub>-симметричным триаминодиоксимом – производным (+)-3-карена. Синтезированы соединения Co(II), Ni(II) и Cu(II) с тетра- и пентадентатными макроциклическими лигандами – производными (+)-3-карена и  $\alpha$ -пинена. Соединения исследованы методами РСА, магнетохимии, ИКС, ЯМР (комплексы Pd(II)). Найдено, что в двухъядерных комплексах Pd(II) фрагменты PdCl<sub>2</sub> находятся как в *транс*оидном, так и *цис*оидном положении. Оптическая активность, найденная для ряда комплексов, сопоставлена с активностью исходных органических реагентов. В ИК СО РАН обнаружено, что соединения Cu(II) и Co(II) с хиральным пиразолилхинолином обладают каталитической активностью в реакции полимеризации этилена. Комплексы Zn(II), Cd(II) с хиральными пиразолилхинолином и пиразолинолхинолином проявляют фотолуминесценцию в видимой области спектра.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 10-03-00346).

1. С.В. Ларионов, А.В. Ткачев. *Росс. хим. журн.*, 2004, **48**, № 4, 154–165.

## НОВЫЕ С,О- И О,О-ХЕЛАТЫ ГИПЕРКООРДИНИРОВАННЫХ КРЕМНИЯ, ГЕРМАНИЯ И ОЛОВА — ПРОИЗВОДНЫЕ 2-ГИДРОКСИ- И 2-АМИНОКИСЛОТ

Бауков Ю.И.<sup>1</sup>, Корлюков А.А.<sup>2</sup>, Грюнер С.В.<sup>3</sup>, Шипов А.Г.<sup>1</sup>, Крамарова Е.П.<sup>1</sup>, Фан Хунцэ<sup>1</sup>,  
Негребцкий В.В.<sup>1</sup>, Быликин С.Ю.<sup>1</sup>, Архипов Д.Е.<sup>2</sup>, Николин А.А.<sup>1</sup>, Айрапетян Д.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Российский государственный медицинский университет, Москва, Россия

<sup>2</sup>ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова, Москва, Россия

<sup>3</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

baukov@rsmu.ru

Хелатные комплексы кремния, германия и олова привлекают постоянный интерес исследователей своей реакционной способностью, биологической активностью, структурными особенностями и стереохимической жесткостью [1–4]. В докладе обобщены авторские исследования методов синтеза, строения и химических свойств новых типов нейтральных и ионных комплексов пента- и гексакоординированных Si, Ge и Sn с фрагментами 2-гидрокси- и 2-аминокислот как потенциальных O,O- и C,O-хелатных лигандов. Так, взаимодействием N-триметоксисилилметиллактамов и EtGe(OPr)<sub>3</sub> с гликолевой и миндальной кислотами в присутствии дициклогексиламина (C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>NH) получены соли C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>[RM(OCHR<sup>1</sup>COO)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (R<sup>1</sup> = H, Ph; M = Si, R = 6- или 7-членный лактамометильный лиганд; M = Ge, R = Et). В случае (R,R)-винной кислоты аналогичная реакция привела к биядерным комплексам 2C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>{RM[OCH(COO)CH(COO)O]<sub>2</sub>MR}<sup>2-</sup>.

Взаимодействие GeCl<sub>4</sub>, GeBr<sub>4</sub>, MeGeCl<sub>3</sub> и EtSnCl<sub>3</sub> с O-ТМС-производными N,N-дизамещенных амидов 2-гидроксикислот в зависимости от природы кислоты и полигалогенида приводит к гиперкоординированным нейтральным O,O-моно- или -бисхелатам. В случае гликолевой кислоты и GeX<sub>4</sub> (X = Cl, Br) получены гексакоординированные бисхелаты X<sub>2</sub>Ge[OCH<sub>2</sub>CONR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>]<sub>2</sub>. В отличие от этого, при взаимодействии производных молочной и миндальной кислот с GeCl<sub>4</sub> и в реакциях MeGeCl<sub>3</sub> и EtSnCl<sub>3</sub> выделены пентакоординированные монохелаты Cl<sub>3</sub>Ge[OCHR<sup>1</sup>CONR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>], Cl<sub>2</sub>MeGe[OCHR<sup>1</sup>CONR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>] (R<sup>1</sup> = H, Me, Ph; R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = Me; R<sup>2</sup>R<sup>3</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>4-5</sub>, (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O) и Cl<sub>2</sub>EtSn[OCHR<sup>1</sup>CONMe<sub>2</sub>].

Также синтезированы катионные O,O-бисхелаты RM[OCHR<sup>1</sup>C(O)NMe<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>+</sup> X<sup>-</sup> (M = Si, Ge; R = Me, Ph, Cl; R<sup>1</sup> = H, Me, Ph; X = Cl, Br, HCl<sub>2</sub>), нейтральные и катионные C,O-монохелаты, производные сульфонил-2-

аминокислот  $\text{RSO}_2\text{NHR}^1\text{CON}(\text{Me})\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{X}$  и  $\text{RSO}_2\text{-Pro-N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{X}$  ( $\text{RSO}_2 = \text{Ms, Ts, Ns}$ ;  $\text{R}^1 = \text{H, Me, i-Bu}$ ;  $\text{X} = \text{F, Cl, Br, OTf, OH.HCl(Br)}$ ).

Степень координации и конфигурация центрального координационного узла во всех полученных типах комплексов установлены рентгеноструктурным методом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 09-03-00669, 10-03-00824 и 11-03-00655) в рамках деятельности Научно-образовательного центра РГМУ.

1. D. Kost, I. Kalikhman, *Chemistry of Organic Silicon Compounds*, **2**, 1998, 1339-1445.
2. Yu.I. Baukov, S.N. Tandura, *Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds*, **2**, 2002, 961–1238.
3. E. Lukevics, L. Ignatovich. *Metallotherapeutic Drugs and Metal-Based Diagnostic Agents*, 2005, 83-108; 279–296; M. Gielen, E.R.T. Tiekink, там же, 421–440.
4. В.В. Негребецкий, С.Н. Тандура, Ю.И. Бауков. Усп. хим., 2009, **78** (1), 24-55.

### МЕТАЛЛАКАРБОРАНЫ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ. ПЕРСПЕКТИВЫ В ХИМИИ И ГОМОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ

Дьячихин Д.И., Долгушин Ф.М., Алексеев Л.С., Писарева И.В., Лейтес Л.А., Чижевский И.Т.  
Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия  
chizbor@ineos.ac.ru

В работе рассматриваются ди- и моноуглеродные металлокарборановые комплексы платиновой группы металлов (Rh, Ir, Ru, Os) на основе высших и средних карборанов с лигандами различного типа: фосфины, гидриды, циклические  $\pi$ -диен/диенильные лиганды. С помощью современных физических методов (РСА, ИК, ЯМР) изучено строение и динамические свойства комплексов и отдельных 11-вершинных карборанов и боранов, проявляющих стереохимическую нежесткость в растворах и твердом состоянии и обладающих склонностью к внутримолекулярным перегруппировкам. Исследованы процессы, связанные с их внутримолекулярной динамикой, в частности: а) процессы миграции металлосодержащих группировок по карборановому остову в комплексах с 2-х электронными, 3-х центровыми связями В-Н...М (миграция *экзо*- $\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2$  группы по треугольным граням моноуглеродного  $\{\text{CB}_{10}\}$ -карборанового лиганда [1], *экзо-нидо*  $\rightarrow$  *клизо* перегруппировка и Н/Н обмен терминальных  $\text{OsH}_2$  и мостиковых  $\{\text{B-H}\}_2\text{Os}$  атомов водорода в *экзо-нидо*-дигидридоосмакарборанах, производных  $\{\text{нидо-7,9-RC}_2\text{B}_9\}$ -карборанов [2]); б) миграция агостического водорода по системе металл-карбоциклический лиганд в комплексах с агостической С-Н...М связью [3]; в) процессы структурной перегруппировки карбоциклических лигандов с участием агостического С-Н...М взаимодействия; г) низкотемпературные полиэдрические перегруппировки, происходящие в металлокарборанах с изменением положения остовных углеродных атомов и заместителей в карборане относительно друг друга [4]. В рамках совместных исследований с НИИ химии ННГУ (чл.-корр. РАН, проф. Д.Ф. Гришин, к.х.н. И.Д. Гришин) и Лабораторией стереохимии сорбционных процессов ИНЭОС РАН (проф. В.А. Даванков, к.х.н. С.Е. Любимов) изучены каталитические свойства ряда моноядерных, электронодефицитных (17- и 16-электронных) *клизо*-металлакарборанов рутения и родия, соответственно в процессах радикальной “living” полимеризации виниловых мономеров [5] и энантиоселективного гидрирования функционализированных олефинов (енамидов) [6].

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 09-03-00211а).

1. I.V. Pisareva, V.E. Konoplev, P.V. Petrovskii, E.V. Vorontsov, F.M. Dolgushin, A.I. Yanovsky, I.T. Chizhevsky. *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 6228-.
2. E.V. Balagurova, D.N. Cheredilin, G.D. Kolomnikova, O.L. Tok, F.M. Dolgushin, A.I. Yanovsky, I.T. Chizhevsky. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 3745.
3. A.V. Safronov, T.V. Zinevich, F.M. Dolgushin, O.L. Tok., E.V. Vorontsov, I.T. Chizhevsky. *Organometallics*, 2004, **23**, 4970.
4. A.V. Safronov, F.M. Dolgushin, P.V. Petrovskii, I.T. Chizhevsky. *Organometallics*, 2005, **24**, 2964.
5. D.F. Grishin, I.D. Grishin, I.T. Chizhevsky. In *Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in ATRP*, Matyjaszewski; K. (Ed.); ACS Symposium Series. 1023.: American Chemical Society: Washington, DC. 2009, Ch. 8, p. 115 and references therein.
6. L.S. Alekseev, S.E. Lyubimov, F.M. Dolgushin, V.V. Novikov, V.A. Davankov, I.T. Chizhevsky. *Organometallics*, 2011, **30**, 1942.in press.

## ПОЛИФОСФОРИЛПОРФИРИНЫ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

Горбунова Ю.Г.<sup>1,2</sup>, Енакиева Ю.Ю.<sup>1,2</sup>, Синельщикова А.А.<sup>2</sup>, Виноградова Е.В.<sup>2</sup>,  
Нефедов С.Е.<sup>1</sup>, Цивадзе А.Ю.<sup>1,2</sup>, Лемен А.<sup>3</sup>, Гиляр Р.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии  
имени Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН), Москва, Россия

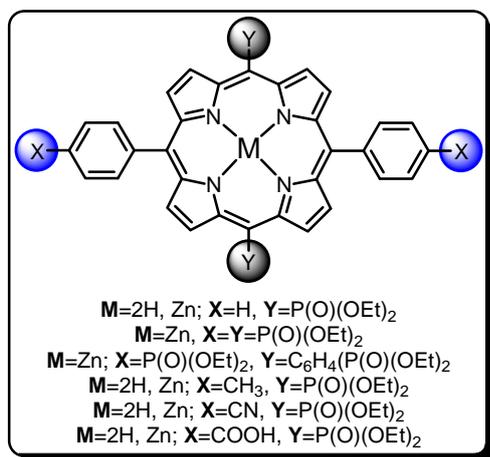
<sup>2</sup>Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии  
имени А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН), Москва, Россия

[yulia@igic.ras.ru](mailto:yulia@igic.ras.ru)

<sup>3</sup>Институт молекулярной химии, Университет Бургундии, 21078, г. Дижон, пр. Алана Савари, 9,  
Франция, [Roger.guilard@u-bourgogne.fr](mailto:Roger.guilard@u-bourgogne.fr)

Функционализация порфиринов фосфорсодержащими заместителями представляет собой сложную задачу, о чем свидетельствуют единичные работы исследователей в области порфиринов по сравнению с другими функциональными заместителями. Однако, синтез фосфорил-производных порфиринов перспективен с точки зрения разработки новых функциональных материалов для катализа, фото- и электрохимических систем, а также для биомиметического моделирования и т.д. Кроме того, данные металлокомплексы склонны образовывать координационные полимеры в процессе самосборки за счет координации фосфорильной группы к атомам металлов.

Ранее нами был разработан подход к синтезу мезо-(5,15-диэтоксифосфорил-10,20-дифенил)порфирина и получен его комплекс с цинком [1]. Было показано, что порфиринат цинка в процессе самосборки формирует 2D координационный полимер за счет образования связи P=O...Zn соседних молекул.



Подходы к получению тетра-замещенных производных, а также сравнительный анализ оптических и окислительно-восстановительных свойств полученных лигандов и их металлокомплексов описаны в [2].

В данной работе нами изучено влияние количества, местоположения фосфорильных групп в макроциклическом кольце, а также его дополнительная функционализация другими координационными центрами на условия получения соответствующих лигандов и их металлокомплексов, а также методами РСА, ЯМР, электронной и ИК спектроскопии изучена способность новых порфириновых рецепторов к образованию координационных полимеров различной топологии.

Все полученные соединения охарактеризованы набором физико-химических методов – ЭСП, MALDI-TOF масс-спектрометрией, <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P ЯМР-, ИК-спектроскопией.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 07-03-92212, программ РАН и правительства Бургундии (проект ARCUS).

1. Y.Y. Enakieva, A.G. Bessmertnykh, Y.G. Gorbunova, C. Stern., Y. Rousselin., A.Y. Tsivadze, R. Guillard // *Org. Lett.*, 2009, **11**, 3842-3845.
2. K.M. Kadish, P. Chen, Y.Y. Enakieva, S.E. Nefedov, Y.G. Gorbunova, A.Y. Tsivadze, A. Lemeune, C. Stern, R. Guillard // *J. of Electroanalytical Chemistry*, 2011, available online 08/02/2011, doi:10.1016/j.jelechem.2011.01.011.

## ПРЕВРАЩЕНИЕ ПОЛИЯДЕРНЫХ КАРБОКСИЛАТОВ ПАЛЛАДИЯ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Ефименко И.А.<sup>1</sup>, Подобедов Р.Е.<sup>1,2</sup>, Резинкова Я.Н.<sup>2</sup>, Чураков А.В.<sup>1</sup>, Минаева Н.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

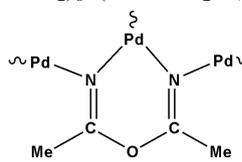
<sup>2</sup>Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, Москва,  
[ines@igic.ras.ru](mailto:ines@igic.ras.ru)

Протекание различных реакций, в том числе и каталитических, с участием карбоксилатов палладия в органических растворителях делает актуальным рассмотрение вопроса о роли растворителя в таких процессах.

При синтезе бинарных карбоксилатов палладия замещением ацетат-иона в Pd<sub>3</sub>(μ-MeCO<sub>2</sub>)<sub>6</sub> карбоновыми кислотами RCO<sub>2</sub>H с алкильными заместителями выявило влияние полярности растворителя на характер образующихся соединений. Проведение реакции Pd<sub>3</sub>(μ-MeCO<sub>2</sub>)<sub>6</sub> с RCO<sub>2</sub>H, где R = CF<sub>3</sub>, CCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl,

$C_6H_{11}$ ,  $СМe_3$  сопровождается образованием аналогичных исходному ацетату палладия комплексов с 3-ядерным металлоостовом. В случае реакции замещения в ацетоне, комплексы, аналогичные по строению выделенным в бензоле, получены только для  $R = CH_2Cl$ ,  $C_6H_{11}$ ,  $СМe_3$ . Проведение реакции замещения ацетат-иона трифтор- или трихлорацетатом в ацетоне сопровождается образованием неизвестных ранее 4-ядерных линейных комплексов  $Pd_4(\mu-RCO_2)_4(\mu-CH_2C(O)CH_3)_2(\eta^3-CH_2C(O)CH_3)_2$ , содержащих два мостиковых енолят-аниона и 2-гидроксиаллильные лиганды. То есть в этом случае происходит депротонирование молекул растворителя и координация палладием образовавшихся лигандов.

При изучении взаимодействия бинарных карбоксилатов палладия с NO также показано влияние растворителя при формировании нитрозилкарбоксилатных комплексов палладия. Действие NO на  $Pd_3(\mu-RCO_2)_6$  ( $R = CH_2Cl$ , Me,  $C_6H_{11}$ ,  $СМe_3$ ) в толуоле в присутствии изопропилового спирта приводит к трансформации 3-ядерного металлоостова в 4-ядерный с образованием  $Pd_4(\mu-NO)_2(\mu-RCO_2)_6$  с попарно координированными карбоксилатными и нитрозилкарбоксилатными лигандами. Для комплекса  $Pd_4(\mu-NO)_2(\mu-MeCO_2)_6$  строение подтверждено РСА. В результате кристаллизации комплексов с  $R = C_6H_{11}$ ,  $СМe_3$  из смеси ацетона и ацетонитрила в присутствии воды выделены 5-ядерные комплексы  $Pd_5(\mu-NO)(\mu-NO_2)(\mu-CMe_3CO_2)_6(N_2C_2OMe)$  и  $Pd_5(\mu-NO)(\mu-C_6H_{11}CO_2)_7(N_2C_2OMe)$ . Формирование и координация палладием лиганда



$N_2C_2OMe_2$ , образующегося в результате сочетания продукта гидролиза ацетонитрила – амида уксусной кислоты с молекулой ацетонитрила, подтверждена данными РСА (рисунок 1).

При действии NO на 3-ядерные трифтор- и трихлоркарбоксилаты палладия в растворе ароматических растворителей (бензола или толуола) получены 4-ядерные  $Pd_4(\mu-NO)_4(\mu-RCO_2)_4$ , где  $R = CF_3$ ,  $CCl_3$ , аналогичные полученным ранее в реакции карбонилтрифторацетата и карбонилтрихлорацетата палладия с NO [1]. При понижении температуры в растворах происходит самопроизвольное превращение этих комплексов в линейные 3-ядерные  $Pd_3(NO)_2(\mu-RCO_2)_4(\eta^2-C_6H_5X)_2$  ( $R = CF_3$ ,  $X = Me$ ;  $R = CCl_3$ ,  $X = H$ ), где координированные молекулы арена играют роль стабилизирующих лигандов. Повышение температуры раствора и насыщение его NO приводит к трансформации 3-ядерных  $Pd_3(NO)_2(\mu-RCO_2)_4(\eta^2-C_6H_5X)_2$  обратно в 4-ядерные  $Pd_4(\mu-NO)_4(\mu-RCO_2)_4$ .

Авторы работы выражают благодарность Президиуму РАН и РФФИ за финансовую поддержку работы

1. Т.А. Stromnova, М. V. Dayneko et.al. *Inorg. Chim. Acta*, 2006, 359, 1613–1618.

## ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГЕРМАНИЯ С АНИОНАМИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ( $H_4Cit$ , $H_4Tart$ , $H_5Tog$ )

Сергиенко В.С.<sup>1</sup>, Миначева Л.Х.<sup>1</sup>, Чураков А.В.<sup>1</sup>, Сейфуллина И.И.<sup>2</sup>, Марцинко Е.Э.<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, Украина  
conf-chugaev@isc-ras.ru

В продолжение систематического исследования кристаллической структуры соединений германия с многоосновными кислотами рассмотрены особенности строения  $n$ -ядерных ( $n=1-3, \infty$ ) гомо- и гетерометаллических комплексов Ge(IV) с анионами карбоновых кислот – лимонной ( $H_4Cit$ ), винной ( $H_4Tart$ ) и триоксиглутаровой ( $H_5Tog$ ).

На примере соединений Ge(IV) с анионами  $H_nCit^{4-n}$  ( $n=2, 2.5$ ),  $Tart^{4-}$ ,  $Tog^{5-}$  продемонстрирована реализация в комплексах  $[Ge(H_2Cit)(H_{2.5}Cit)(OH)]^{0.5-}$  (I),  $[Ge_2(m-Tart)_2]^{2-}$  (II)  $[Ge_2(m-Tog)_2(OH)_2]^{2-}$  (III) необычного для соединений данного типа координационного числа (КЧ) пять; координационный полиэдр (КП) атома германия – тригональная бипирамида для I, III и тетрагональная пирамида для II. Типичный КП атома Ge(IV) в комплексах с многоосновными (в том числе карбоновыми) кислотами – искаженный октаэдр.

В комплексе I лиганды  $H_nCit^{4-n}$  выполняют бидентатную моно(хелатную) функцию, в отличие от тридентатной бис(хелатной) в комплексных анионах  $[Ge(Cit)_2]^{2-}$  (IV) с типичной октаэдрической координацией атома германия.

В молекуле  $\{[Ge(1)(OH)(H_2O)](m-Tart)(m-H_2Tart)\{Ge(2)(OH)\}$  (V) КП двух атомов германия разный – октаэдр для Ge(1); тетрагональная пирамида для Ge(2). В структуре  $[Ba(H_2O)_4][Ge_2(m-Tart)_2(m-OH)_2] \cdot 5H_2O$  (VI) димерные фрагменты  $[Ge_2(m-Tart)_2]$ , аналогичные таковым в комплексе II, попарно объединены двойными гидроксомостиками с формированием бесконечной цепочки  $\{[Ge_2(m-Tart)_2(m-OH)_2]^{2-}\}_\infty$ . При этом КП каждого атома германия достраивается до октаэдра ( $4O_{Tart} + 2O_{OH}$ ). Лиганды  $Tart^{4-}$  в соединениях II, V, VI выполняют тетрадентатную бис(хелатно- $m_2$ -мостиковую) функцию.

В биядерном комплексе III лиганд  $Tog^{5-}$ , так же как  $Tart^{4-}$  в комплексах II, V, VI, выполняет тетрадентатную бис(хелатно- $m_2$ -мостиковую) функцию. В центросимметричных трехъядерных

## Секция 1

комплексах  $[\text{Ge}(\text{m}_3\text{-Tog})_2\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2\}]^{2-}$ ,  $\text{M}=\text{Co}$  (VII),  $\text{Cu}$  (VIII) атом Ge имеет типичную октаэдрическую координацию, а лиганд  $\text{Tog}^{5-}$  функционирует как пентадентатный *пента*(хелатно)- $\text{m}_3$ -мостиковый, тридентатный *трис*(хелатный) относительно атома Ge бидентатный *моно*(хелатный) относительно атомов M. Различие двух комплексов заключается в координации атомов M: искаженный октаэдр в соединении VII (Co-O 2.069-2.179 Э) асимметрично вытянутая тетрагонально-бипирамидальная (4+1+1) в VIII (Cu-O<sub>экв</sub> 1.950-2.004, Cu-O<sub>акс</sub> 2.364 Э (H<sub>2</sub>O) и 2.481 Э (O<sub>Tog</sub>)).

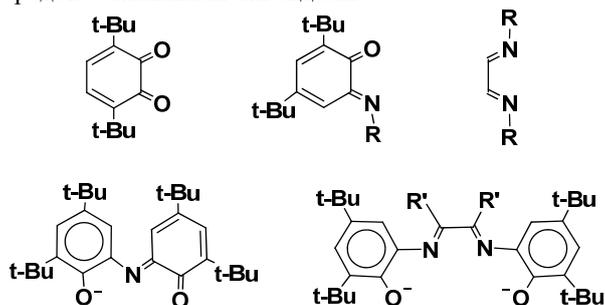
### ХИМИЯ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ 12-14 ГРУПП С РЕДОКС-АКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Пискунов А.В., Мещерякова И.Н., Трофимова О.Ю., Черкасов В.К., Абакумов Г.А.

Учреждение Российской академии наук Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,  
Нижний Новгород, Россия  
pial@iomc.ras.ru

Основным свойством редокс-активных лигандов является способность обратимо изменять свою степень окисления, находясь в координационной сфере металла. Для комплексов металлов с такого типа лигандами обнаружен ряд новых явлений, таких как «блуждающая валентность», фото-/термомеханический эффект (обратимый изгиб нитевидных кристаллов), редокс-изомерия в растворе и твердой фазе, фотоиндуцируемые магнитные фазовые переходы. Введение редокс-активных лигандов в комплексы непереходных элементов позволяет существенно расширить диапазон окислительно-восстановительных свойств данных соединений и вовлечь их в реакции, недоступные другим классам соединений металлов главных подгрупп.

В настоящем докладе сообщается о методах синтеза комплексов непереходных металлов (Mg, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Ge, Sn, Pb) с редокс-активными лигандами:



Подробно обсуждаются синтетические возможности и перспективы использования реакций восстановления бидентатных редокс-активных лигандов (о-хинонов, о-иминохинонов и  $\alpha$ -дииминов) металлами или их низковалентными производными в различных растворителях. Докладываются особенности синтеза вышеописанных комплексов непереходных металлов в ходе обменных реакций, сопровождающихся изменением степени окисления редокс-активного лиганда. Рассмотрены особенности молекулярного и электронного строения синтезированных соединений и представлены результаты исследования окислительно-восстановительных превращений с их участием. Обсуждаются аспекты устойчивости соединений, содержащих металл и редокс-активный лиганд в определенной степени окисления.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (10-03-00788-а, 11-03-97041-р\_поволжье\_а), Совета по грантам президента РФ по поддержке ведущих научных школ (НШ - 7065.2010.3), молодых российских ученых - кандидатов наук (МК - 1286.2009.3) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы (Гос. контракт П839 от 25.05.2010).

### КОМПЛЕКСЫ ГАЛЛИЯ(III) И ИНДИЯ(III) С РЕДОКС-АКТИВНЫМ О-ИМИНОБЕНЗОХИНОНОВЫМ ЛИГАНДОМ

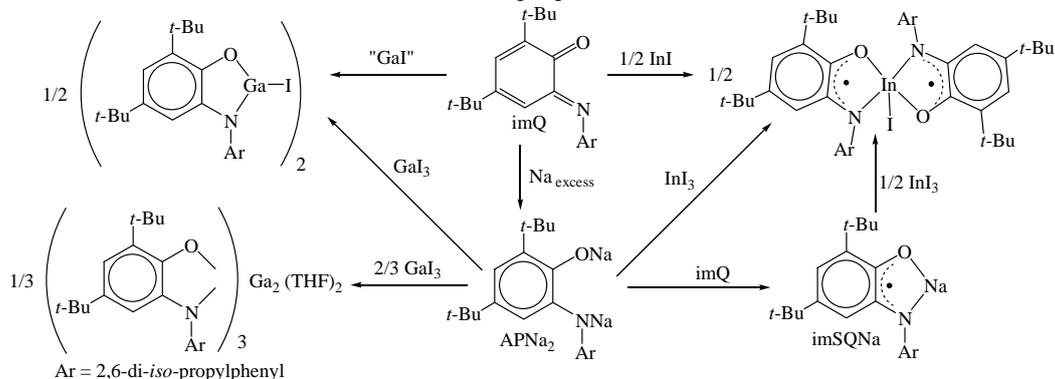
Мещерякова И.Н., Пискунов А.В., Черкасов В.К., Абакумов Г.А.

Учреждение Российской академии наук Институт металлоорганической химии  
им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия  
e-mail: mina@iomc.ras.ru

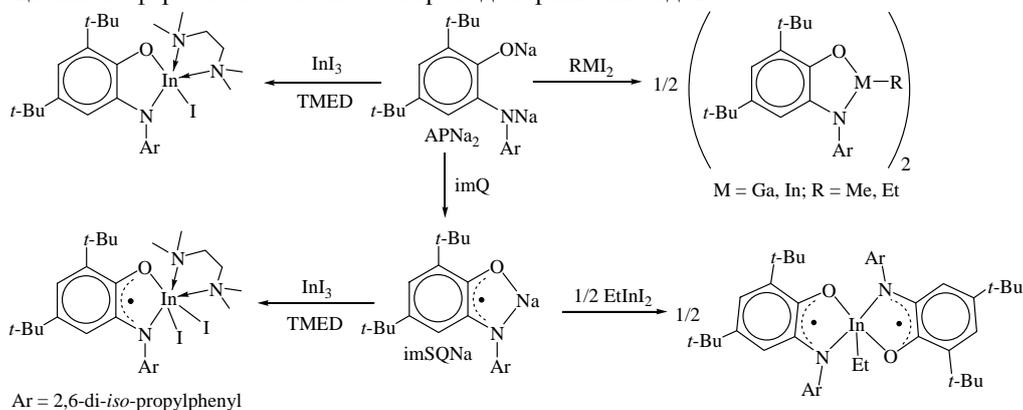
Разнообразие химии координационных соединений непереходных металлов с редокс-активными лигандами достигается за счет варьирования природы заместителей при атоме металла, редокс формы лиганда и его окислительно-восстановительных свойств. В зависимости от природы металлоцентра и

## Секция 1

лигандного окружения возможно получение различных продуктов. Такие закономерности были обнаружены в системе галлия и индия с *o*-иминобензохиновым лигандом (imQ). Если *o*-амидофенолятные производные галлия образуются в результате восстановления *o*-иминобензохинона «йодидом галлия(I)» или по обменной реакции, то в случае индия те же процессы сопровождаются дальнейшими окислительно-восстановительными превращениями.



Образование *o*-амидофенолятных производных индия(III) возможно только при наличии в координационной сфере атома металла электронодонорных лигандов.



Взаимодействие *o*-иминобензохинона с йодидом индия(III) приводит к образованию комплекса, содержащего нейтральную форму imQ лиганда, окислительные способности которого в комплексе значительно увеличиваются. В случае галлия образование подобного аддукта является лишь промежуточной стадией окислительно-восстановительной реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (10-03-00921-а), Совета по грантам президента РФ по поддержке ведущих научных школ (НШ - 7065.2010.3), молодых российских ученых - кандидатов наук (МК - 1286.2009.3) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы (Гос. контракт П982 от 27.05.2010).

## КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ: ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ И ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

Румянцев Е.В.<sup>1</sup>, Антипина Е.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
evr@isuct.ru

Металлокомплексы дипирролилметенов и их производных представляют пример соединений, в структуре которых удачно сочетаются высокая подвижность ароматической системы гетероциклического лиганда и металлический центр координации. К настоящему времени синтезировано большое количество металлокомплексов дипирролилметенов с *p*-, *d*- и *f*-элементами, устойчивость которых изменяется в широких пределах. К важнейшим физико-химическим свойствам исследуемых соединений следует отнести спектральные – высокая хромофорная активность, флуоресценция. В лаборатории авторов проводятся систематические исследования в области координационной химии дипирролилметенов, направленные, прежде всего, на установление наиболее перспективных, с

## Секция 1

практической точки зрения, металлокомплексных структур и получение гибридных материалов на их основе с использованием полимерных матриц органического и неорганического происхождения. К настоящему времени установлены многие закономерности изменения термодинамической и кинетической устойчивости металлокомплексов в растворах, охарактеризованы их спектральные и фотофизические свойства в зависимости от строения соединения и природы сольватирующей среды, получены гибридные материалы на их основе, в том числе наноразмерные. Показано, что дипирролилметены как лиганды вследствие высокой чувствительности ароматической системы служат своего рода зондами на характер координационной связи и позволяют определять с высокой точностью вклад ковалентной и ионной составляющей. Такие выводы были сделаны на основании электронных спектров поглощения широкого набора металлокомплексов дипирролилметенов и корреляции положения длинноволнового максимума поглощения (внутрилигандная полоса поглощения) с характеристиками устойчивости соединений. Проведены исследования кинетической устойчивости металлокомплексов к действию кислот. Наиболее инертными к протолитической и сольвопротолитической диссоциации являются борфторидные комплексы вследствие преимущественно ковалентного характера координационной связи. Следующими, высокими по кинетической устойчивости, являются комплексы палладия(II). Менее устойчивы комплексы остальных *d*-металлов, самые неустойчивые – комплексы *f*-элементов. Таким образом, варьируя природу комплексообразователя, можно существенно влиять на устойчивость соединений. Получены гибридные материалы (порошки, пленки), содержащие металлокомплексы, иммобилизованные в полимерные матрицы органической и неорганической природы. Показано, что полимерное окружение изменяет спектральные характеристики соединений. Получены характеристики размерности и морфологии синтезированных гибридных материалов. Более подробные сведения представлены в докладе.

*Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для молодых российских ученых – кандидатов наук (№ МК-401.2011.3) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (госконтракты № 14.740.11.0617 и 02.740.11.0253).*

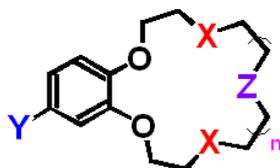
### КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ С КРАУН-ЭФИРАМИ

Волчкова Е.В.<sup>1</sup>, Буслаева Т.М.<sup>1</sup>, Мишихина Е.А.<sup>1</sup>, Громов С.П.<sup>2</sup>, Дмитриева С.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московская государственная академия тонкой химической технологии имени М.В.Ломоносова (МИТХТ), Москва, Россия

<sup>2</sup>Центр фотохимии РАН, Москва, Россия  
volchkovaev@bk.ru

В настоящем докладе обобщены литературные и собственные экспериментальные данные по комплексообразованию платиновых металлов, преимущественно палладия, с серусодержащими бензокраун-эфирами как перспективными реагентами для селективного извлечения анионных комплексов платиновых металлов в процессе экстракции из солянокислых растворов сложного состава. В качестве макроциклических лигандов нами рассмотрены различные производные бензотиакраун-эфиров, отличающиеся размером макроцикла и количеством атомов серы в краун-эфирном фрагменте (один или два):



$n = 0 - 3$ , X, Z = S, O, Y – OH, CH<sub>2</sub>OH, NO<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>

В зависимости от дентатности серусодержащих бензокраун-эфиров и порядка смешения реагентов установлено образование комплексов состава [PdLCl<sub>2</sub>] и [PdL<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], где L – тиакраун-эфир, которые выделены и идентифицированы. Однозначно доказана идентичность по составу и физико-химическим характеристикам выше указанных и образующихся при экстракции в органической фазе комплексов и выявлены корреляции между коэффициентом распределения D<sub>M</sub> и строением краун-эфира.

Прослежено влияние размера макроцикла и природы заместителя в бензольном кольце на строение и свойства образующихся комплексов. Хотя периферийные функциональные группы в бензольном кольце рассматриваемых краун-эфиров практически не влияют на их комплексообразующие свойства, однако от природы заместителя равно, как и размера краун-эфира зависят экстракционные свойства данных макроциклов. Так, замена электрофильных заместителей на нуклеофильную NH<sub>2</sub> – группу приводит к образованию растворимых в 1 М HCl, но не растворимых в дихлорметане комплексов Pd(II); с

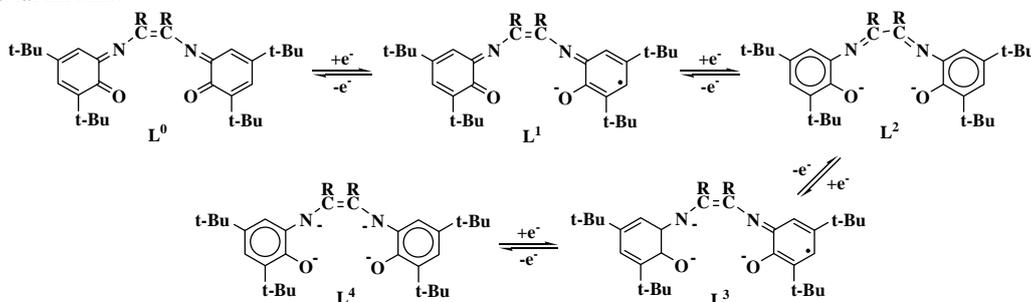
уменьшением размера макроцикла понижается растворимость экстрагируемых комплексов в органических разбавителях и увеличивается растворимость комплексов в водных фазах. Детальный анализ экстракционных зависимостей позволил выявить факт образования в экстрактах, наряду с электронейтральными комплексами, также ионных ассоциатов состава  $2[L(H_3O)]^+ \cdot [PdCl_4]^{2-}$ . Сделанный вывод подтвержден результатами исследования экстрактов методом масс-спектрометрии с электроспрей-ионизацией, согласно которым в них обнаружено присутствие частиц состава  $[L(H_3O)]^+$  и  $[PdLCl(H_3O)]^+$ .

## КОМПЛЕКСЫ ОЛОВА С ТЕТРАДЕНТАТНЫМИ РЕДОКС-АКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ

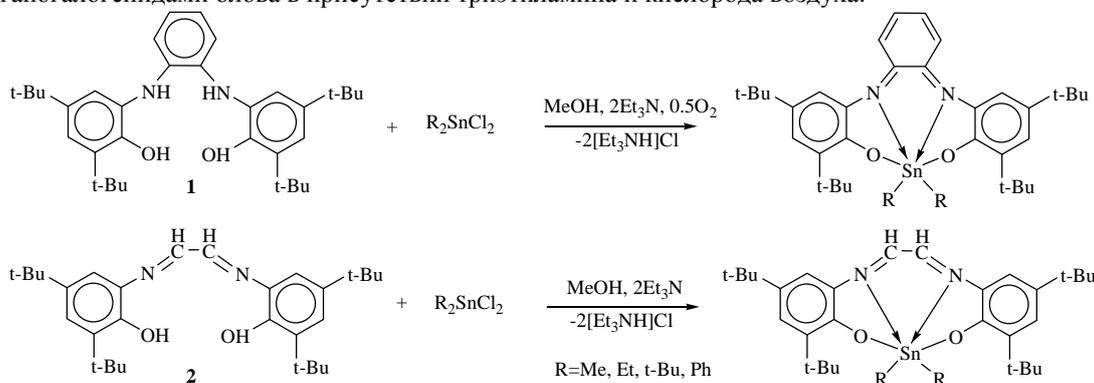
Трофимова О.Ю., Пискунов А.В., Абакумов Г.А., Черкасов В.К.

Учреждение Российской академии наук Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия  
olesya@iomc.ras.ru

Важным свойством комплексов непереходных металлов с редокс-активными лигандами является их способность вступать в окислительно-восстановительные превращения за счет лиганда. Нами получены новые соединения олова(IV) с тетрадентатными редокс-активными лигандами. Будучи связанными в комплекс с металлом, данные лиганды способны существовать в четырех различных редокс состояниях. Моно- ( $L^1$ ) и трианионная ( $L^3$ ) формы представляют собой радикалы, в то время как ди- ( $L^2$ ) и тетраанион ( $L^4$ ) диамагнитны.



Комплексы олова(IV) были получены при непосредственном взаимодействии лигандов (**1** и **2**) с диорганогалогенидами олова в присутствии триэтиламина и кислорода воздуха.



Структура образующихся комплексов подтверждена данными рентгеноструктурного анализа, а также спектроскопии ЯМР.

Изучены окислительно-восстановительные превращения полученных соединений. Следует отметить, что, не смотря на схожее строение лигандов, окислительно-восстановительные свойства комплексов существенно различаются. Парамагнитные производные олова, полученные при окислении и восстановлении исходных комплексов и содержащие лиганд в моно- и трианионном состоянии, были исследованы спектроскопией ЭПР в растворе.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (10-03-00788-а, 11-03-97041-р\_поволжье\_а), Совета по грантам президента РФ по поддержке ведущих научных школ (НШ - 7065.2010.3), молодых российских ученых - кандидатов наук (МК - 1286.2009.3) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы (Гос.контракт П982 от 27.05.2010).

## БИС-О-СЕМИХИНОНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА, ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА С НЕЙТРАЛЬНЫМИ ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Павлова Н.А., Поддельский А.И., Черкасов В.К., Абакумов Г.А.

Учреждение Российской академии наук Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия, tessun@yandex.ru

За последние десятилетия комплексные соединения, содержащие несколько парамагнитных центров, получили широкое распространение в фундаментальной и прикладной науке при изучении обменных магнитных взаимодействий между парамагнитными лигандами и металлом, при поиске компонентов для молекулярных магнетиков, а также при исследовании внутримолекулярных редокс-процессов. Комплексы переходных металлов с парамагнитными *o*-семихиноновыми лигандами благодаря своей уникальной способности к внутримолекулярному переносу электрона между металлом и координированным хиноновым лигандом являются интересными объектами с точки зрения исследования их магнитных свойств, которые определяются не только спиновыми взаимодействиями металл-лиганд или лиганд-лиганд, но и природой нейтрального лиганда, входящего в координационную сферу металла.

В настоящей работе получен ряд новых пяти- и шестикоординационных комплексов кобальта, железа и марганца со стерически затрудненными анион-радикальными 3,6-ди-трет-бутил-*o*-бензосемихиноновыми лигандами вида  $M(3,6\text{-DBSQ})_2L$ , где  $L$  - нейтральный донорный лиганд на основе 3,5-ди-трет-бутил-бензоксазол-2-ильной или *N*-метил-1-ил-фенилиминной группы, связанной с пиридиновым или тиофеновым остатком; 2,2'-бихинолин; диазабициклооктан или замещенные 1,4-диазадиены. Комплексы охарактеризованы по данным ИК, УФ-спектроскопии, магнетохимии и элементного анализа. Молекулярное строение части комплексов подтверждено методом РСА.

Измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости показали, что в большинстве комплексов центральный атом металла находится в высокоспиновом состоянии ( $Co(II)$ ,  $d^7$ ,  $S = 3/2$ ;  $Fe(II)$ ,  $d^6$ ,  $S = 2$ ;  $Mn(II)$ ,  $d^5$ ,  $S = 5/2$ ), и имеет место антиферромагнитный обмен лиганд-лиганд или металл-лиганд. Исключение составляет комплекс марганца с 1,4-ди-трет-бутил-1,4-диазабутадиеновым лигандом. Эффективный магнитный момент этого комплекса увеличивается от  $2.05\mu_B$  при 5 К до  $2.79\mu_B$  при 300 К. Высокотемпературное значение магнитного момента приближается к значению, характерному для системы из трех независимых спинов  $S = 1/2$  ( $\mu_{теор} = 3.0\mu_B$ ). Низкотемпературное значение магнитного момента говорит о дублетном ( $S = 1/2$ ) основном состоянии данного комплекса. Эти данные, а также наличие полосы переноса заряда в ближнем ИК-диапазоне при 2440 нм, свидетельствуют в пользу спиновой системы, в которой низкоспиновый  $Mn(III)$  связан с одним *o*-семихиноновым и одним катехолатным лигандами.

Данная НИР выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы (Гос.контракт П982 от 27.05.2010). Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 10-03-00788), Президента РФ (НШ-7065.2010.3 и МК-614.2011.3).

## СМЕШАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ КУПРИ-ИОНА С ГЛИЦИНОМ И НОВОКАИНОМ

Зейтагян Г.М., Казарян А.Г., Арутюнян Р.С.

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

[romik@ysu.am](mailto:romik@ysu.am)

Процессы образования комплексов с разнородными лигандами в растворах нашли широкое применение в аналитической, бионеорганической и фармацевтической химии.

Нами изучено комплексообразование смешанных комплексных соединений  $Cu(II)$  с глицином и новокаином, полученными различными методами. Рассмотрены три схемы получения смешанных комплексных соединений: синтез из однородных комплексов; взаимодействие однородного комплекса с другим лигандом; взаимодействие  $Cu(II)$  со смесью различных лигандов.

Спектрофотометрически установлен состав образующихся комплексов при определенных концентрациях компонентов и ионной силы среды. Рассчитана константа устойчивости смешанного комплекса равная  $2.3 \cdot 10^{13}$ .

На основе ИК спектров глицина и новокаина, а также их смеси, показано образование химической связи между ними. Структура комплекса, образующегося при взаимодействии смеси глицин-новокаин отличается от структуры комплексов, полученных другими способами.

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ *o*-ХИНОНОВЫХ И *o*-ИМИНОХИНОНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ НЕПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К МАЛЫМ МОЛЕКУЛАМ**

Илякина Е.В., Поддельский А.И., Абакумов Г.А., Черкасов В.К.

*Учреждение Российской академии наук*

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

*ekaterin\_from\_nn@bk.ru*

Координационные соединения, содержащие в своем составе редокс-активные лиганды, такие как *o*-хинон и *o*-иминохинон, способные обратимо окисляться и восстанавливаться, находясь в координационной сфере металла, являются перспективными объектами для изучения различных окислительно-восстановительных превращений, в том числе реакций с участием малых молекул. Однако эта область химии комплексов переходных металлов на основе редокс-активных лигандов изучена сравнительно мало. Поэтому изучение реакционной способности данного класса соединений является весьма актуальной задачей.

В качестве объектов исследования были выбраны катехолатные/*o*-бензосемихиноновые и амидофенолятные/*o*-иминобензосемихиноновые комплексы олова(IV) и свинца(II).

В ходе проведенных исследований было установлено, что монокатехолатные и моноамидофенолятные комплексы олова(IV), вступают в реакции с малыми молекулами, такими как Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, с образованием соответствующих парамагнитных соединений, содержащих анион-радикальную форму *o*-бензохинонового/*o*-иминобензохинонового лиганда.

В спектрах ЭПР полученных соединений наблюдаются сигналы, характерные для соответствующих монорадикальных производных. Необходимо отметить, что константы сверхтонкого взаимодействия (СТВ) неспаренного электрона с магнитными изотопами олова <sup>117</sup>Sn и <sup>119</sup>Sn зависят не только от координационного числа металла, но и от акцепторной способности заместителя, и возрастают в ряду I, Br, NO<sub>2</sub>, NO.

Полученные (*o*-бензосемихинон)тригалогенидные комплексы олова(IV) устойчивы и охарактеризованы структурно. Показано, что они вступают в реакции с аммониевыми солями с образованием соединений, содержащих сложный комплексный анион, имеющий в своем составе *o*-бензосемихиноновый анион-радикал.

С помощью метода ЭПР установлено, что катехолат свинца(II) в среде ТГФ окисляется монооксидом азота до соответствующего монобензосемихинонового производного. Образующееся соединение имеет тетраэдрическое строение, поэтому в спектре ЭПР полученного комплекса при пониженных температурах наблюдается СТВ неспаренного электрона не только с двумя эквивалентными протонами *o*-бензосемихинонового лиганда в 4 и 5 положениях, магнитными изотопом <sup>207</sup>Pb, но и с изотопом <sup>14</sup>N нитрозильного лиганда, так как в случае подобного строения молекулы имеет место эффективное взаимодействие МО NO лиганда с π-системой *o*-бензосемихинонового лиганда.

*Данная НИР выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы (Гос.контракт П982 от 27.05.2010). Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 10-03-00788), Президента РФ (НШ-7065.2010.3 и МК-614.2011.3), Фонда Содействия Отечественной науке (Илякина Е.В.).*

**КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ФЕРРОЦЕНИЛФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ**

Шекуров Р.П., Милюков В.А., Катаева О.Н., Криволапов Д.Б., Синяшин О.Г.

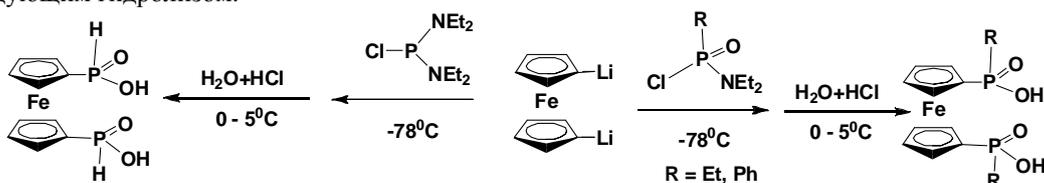
*Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова РАН, Казань, Россия*

*russel86@rambler.ru*

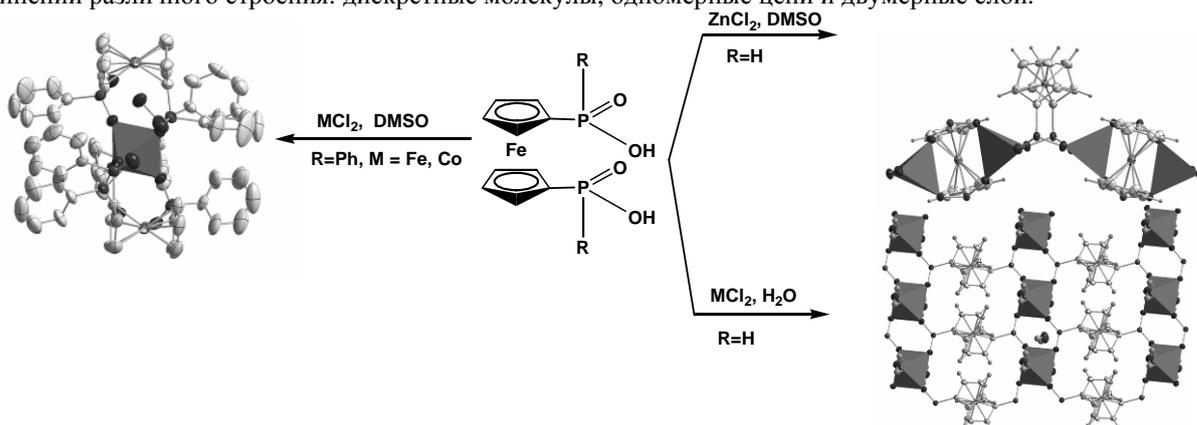
Синтез новых полидентантных лигандов и конструирование на их основе координационных полимеров представляют значительный интерес как способ получения новых перспективных материалов для катализа, люминесценции, магнетизма, нелинейной оптики и др. В связи с этим, особенно привлекательны ферроценилфосфиновые кислоты, сочетающие трехмерную жесткую структуру производных ферроцена и возможность точной настройки внутри и межмолекулярных взаимодействий фосфиновых кислот путем варьирования заместителей у атома фосфора. Однако координационные свойства ферроценилфосфиновых кислот до настоящего времени остаются неизученными, что связано с отсутствием простых и удобных методов их получения.

## Секция 1

С этой целью нами разработан удобный метод получения ферроценсодержащих фосфиновых кислот, основанный на реакции ферроцил лития с амидохлорфосфитом или амидохлорфосфонатами с последующим гидролизом.



На основе синтезированных ферроцилфосфиновых кислот нами получен ряд координационных соединений различного строения: дискретные молекулы, одномерные цепи и двумерные слои.

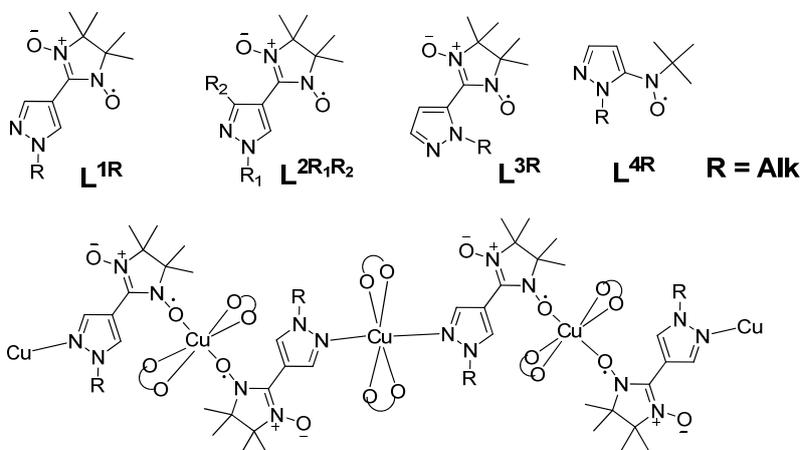


Показано, что изменение заместителей у атома фосфора в ферроцилфосфиновых кислотах, варьирование условий реакции, а также замена металла-комплексобразователя позволяет направленно синтезировать координационные полимеры заданного строения.

### ДЫШАЩИЕ КРИСТАЛЛЫ: СТРУКТУРНО-МАГНИТНЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ

Романенко Г.В., Фокин С.В., Марюнина К.Ю., Костина Э.Т., Богомяков А.С., Овчаренко В.И.  
 Учреждение Российской академии наук Институт "Международный томографический центр"  
 Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия  
 romanenko@tomo.nsc.ru

Проанализированы результаты исследований по синтезу и изучению структурно-магнитных корреляций, присущих природе уникальной группы цепочно-полимерных комплексов на основе гексафторацетилацетоната меди(II)  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  со стабильными нитроксильными радикалами  $\text{L}^n\text{R}$  - "дышащих" кристаллов, обладающими высокой механической устойчивостью в широком температурном диапазоне [1-5].



Рассмотрены особенности структурных фазовых переходов, приводящих к изменению сопряженных с ними магнитных свойств, и дано объяснение наблюдаемым магнитным явлениям.

Работа поддержана грантами РФФИ (09-03-00091, 11-03-00027), Президента РФ (МК-868.2011.3), Минобрнауки (Госконтракт П2439), ОХНМ РАН и СО РАН.

1. В. И. Овчаренко, С. В. Фокин, Г. В. Романенко, Ю. Г. Шведенков, В. Н. Икорский, Е. В. Третьяков, С. Ф. Василевский, *Журн. структур. химии*, 2002, **43**, 163.
2. V. I. Ovcharenko, S. V. Fokin, G. V. Romanenko, V. N. Ikorskii, E. V. Tretyakov, S. F. Vasilevsky, R. Z. Sagdeev, *Mol. Phys.*, 2002, **100**, 1107.
3. В. И. Овчаренко, К. Ю. Марюнина, С. В. Фокин, Г. В. Романенко, В. Н. Икорский, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2004, 2305.
4. V. I. Ovcharenko, G. V. Romanenko, K. Yu. Maryunina, A. S. Bogomyakov, E. V. Gorelik, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 9537.
5. V. I. Ovcharenko, in *Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds*, Ed. R. Hicks, Wiley-VCH, 2010, 461.

## СИНТЕЗ КАЛИКСАРЕН-БИСПОРФИРИНАТОВ РУТЕНИЯ С ФИКСИРОВАННЫМ РАСПОЛОЖЕНИЕМ РЕАКЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ

Мамардашвили Г.М.

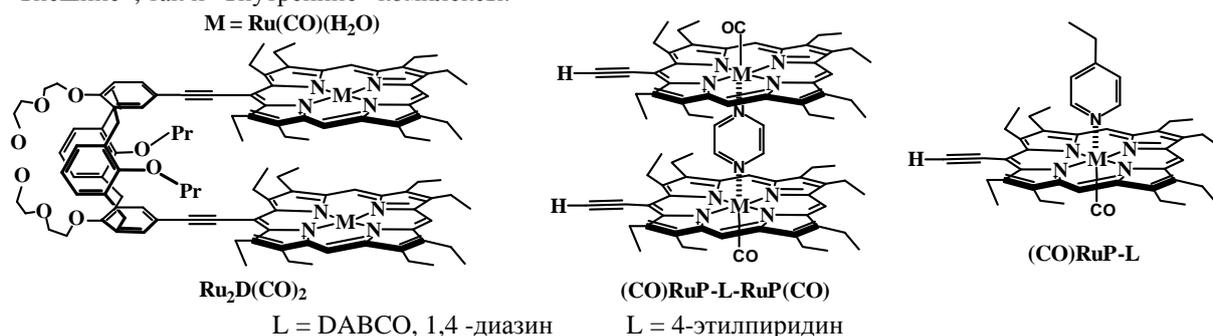
Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия

[gmm@isc-ras.ru](mailto:gmm@isc-ras.ru)

Каликс[4]арен-биспорфирины циклофанового типа являются полифункциональными рецепторами, содержащими две комплексообразующие полости: каликс[4]ареновую полость для связывания катионов щелочных металлов и межпорфириновую полость для многоцентрового связывания органических молекул.

В предыдущих работах на основе дейодпроизводных каликс[4]аренов и мезо-этинилпорфиринов с использованием метода Соногашира нами синтезированы каликс[4]арен-биспорфирины и каликс[4]арен-биспорфиринаты никеля (II), меди (II), цинка (II) и олова (IV), каликсареновая платформа в которых находится в конформациях конус и 1,3-альтернат.

Настоящая работа посвящена синтезу каликс[4]арен-биспорфиринатов рутения (II) ( $Ru_2D(CO)_2$ ) с координированными на катионе рутения СО группами. Такой конъюгат может существовать в трёх изомерных формах: в виде  $\alpha, \alpha$ -изомера, в котором СО группы расположены внутри межпорфириновой полости макрогетероцикла, в виде  $\alpha, \beta$ -изомера с одной «внутренней» и одной «внешней» СО группой, и  $\beta, \beta$ -изомера, у которого обе СО группы являются «внешними». В зависимости от расположения СО групп, изомеры  $Ru_2D(CO)_2$  обладают индивидуальной комплексообразующей способностью по отношению к органическим молекулам различной природы, образуя с ними как «внешние», так и «внутренние» комплексы.



Для синтеза  $Ru_2D(CO)_2$  с фиксированным расположением реакционных центров нами на стадии конденсации каликс[4]аренового и порфиринатных фрагментов были использованы такие темплатные агенты как диазабицикло[2,2,2]октан (DABCO), 1,4-диазин и 4-этилпиридин. Установлено, что аксиальная координация порфиринатных фрагментов на DABCO и 1,4-диазине значительно повышает выход  $\beta, \beta$ -изомера, в то время как координация тетрапиррольного макроцикла на 4-этилпиридине существенно увеличивает долю в конечном продукте  $\alpha, \alpha$ -изомера. В докладе подробно обсуждаются детали синтеза, выделения, идентификации и комплексообразующих свойств каликс[4]арен-биспорфиринатов рутения с фиксированным расположением реакционных центров в пространстве.

\* Работа выполнена при финансовой поддержке Программы №1 ОХНМ РАН "Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов", РФФИ (гранты №№ 09-03-00040\_а, 09-03-97500\_р\_центр\_а) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (гос. контракт № 02.740.11.0857).

## СПИН-КРОССОВЕР И ТЕРМОХРОМИЗМ В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ЖЕЛЕЗА(II) С ТРИС(ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)МЕТАНАМИ

Лавренова Л.Г.<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия<sup>2</sup>НИУ Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия[ludm@niic.nsc.ru](mailto:ludm@niic.nsc.ru)

Спин-кроссовер (спиновый переход) в координационных соединениях металлов первого переходного ряда с электронной конфигурацией  $d^4-d^7$ , вызывает неизменный интерес исследователей. Соединения, обладающие спин-кроссовером, могут применяться в качестве элементной базы в молекулярной электронике. Спин-кроссовер существует только в комплексах, имеющих октаэдрическое строение координационного полиэдра (узел, как правило,  $FeN_6$ ) и происходит под воздействием внешних условий – температуры, давления или облучения светом. Перспективным классом соединений как с точки зрения развития теории спиновых переходов, так и для практического применения являются комплексы железа(II) с полиазотсодержащими лигандами, в особенности те из них, в которых изменение спиновой мультиплетности сопровождается термохромизмом. Данное свойство имеет самостоятельное значение и существенно расширяет границы практического применения соединений.

Ранее нами были синтезированы и изучены представительные ряды комплексных соединений железа(II) с 1,2,4-триазолом и его 4-замещенными производными. Большинство из них обладает резким термоиндуцированным спин-кроссовером  $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$  с гистерезисом на кривых зависимости  $\mu_{эфф}(T)$ , который сопровождается термохромизмом (переход цвета розовый  $\leftrightarrow$  белый).

В настоящее время нами проводится работа по синтезу и исследованию комплексных соединений железа(II) с представителями других классов полиазотсодержащих гетероциклов, в частности, комплексов Fe(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метанами. Получен ряд комплексов с *трис*(пиразол-1-ил)метаном ( $HC(pz)_3$ ) и *трис*(3,5-диметилпиразол-1-ил)метаном ( $HC(3,5-Me_2pz)_3$ ) общей формулы  $[FeL_2]A_n \cdot mH_2O$ , где  $L = HC(pz)_3$  или  $HC(3,5-Me_2pz)_3$ ,  $A$  – одно- или двухзарядный анион,  $m=0-2$ . Комплексы имеют искаженно-октаэдрическое строение координационного полиэдра. Узел  $FeN_6$  формируется двумя молекулами лиганда, каждый из которых координируется к металлу по тридентатно-циклическому типу тремя атомами азота N(2) пиразольных циклов.

Исследование зависимости  $\mu_{эфф}(T)$  показало, что в соединениях наблюдается спин-кроссовер  $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ . Следует отметить существенное влияние заместителей в лиганде на температуру спинового перехода ( $T_c$ ). Так, комплексы железа(II) с незамещенным *трис*(пиразол-1-ил)метаном обладают высокотемпературным спин-кроссовером. В зависимости от аниона значения  $T_c$  изменяются в пределах 335-450 К. Напротив, переход в комплексах с  $HC(3,5-Me_2pz)_3$  происходит при низких температурах, в пределах 170-227 К. В комплексах с *трис*(пиразол-1-ил)метанами, как и в комплексах с 1,2,4-триазолами, спин-кроссовер сопровождается термохромизмом, переход цвета комплексов при повышении температуры темно-розовый (низкоспиновая форма)  $\leftrightarrow$  белый (высокоспиновая форма).

Исследования выполнялись в рамках Государственного контракта № 02.740.11.0628, выполняемого в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013).

### КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА(II), НИКЕЛЯ(II) И МЕДИ(II) С БИС(3,5-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛ-4-ИЛ)МЕТАНОМ

Лидер Е.В.<sup>1</sup>, Пересыпкина Е.В.<sup>1</sup>, Смоленцев А.И.<sup>1</sup>, Богомяков А.С.<sup>2</sup>, Шелудякова Л.А.<sup>1</sup>,  
Василевский С.Ф.<sup>3</sup>, Лавренова Л.Г.<sup>1</sup><sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева  
Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия<sup>2</sup>Учреждение Российской академии наук Институт «Международный томографический центр»  
Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия<sup>3</sup>Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск, Россия  
[lisalider@ngs.ru](mailto:lisalider@ngs.ru)

Бис(пиразолил)метан и его производные представляют собой перспективный класс лигандов для синтеза комплексных соединений переходных металлов, в том числе – металлов первого переходного ряда. Бис(пиразолил)метаны представляют практический интерес в связи с биологической активностью самих соединений и их комплексов с металлами. Пиразолсодержащие хелаты являются модельными биологическими системами. Полученные на основе оптически активных пиразолов бис(пиразолил)метаны проявляют активность как хиральные катализаторы.

Бис(1-ацетил-3,5-диметилпиразол-4-ил)метан ( $L^1$ ) синтезировали путем взаимодействия уксусного ангидрида с бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метаном. Были получены монокристаллы и методом РСА

изучена молекулярная и кристаллическая структура  $L^1$ . В процессе синтеза комплексов нитратов, хлоридов и перхлоратов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с  $L^1$  происходит гидролиз слабой связи N–CO(CH<sub>3</sub>), в результате которого образуются комплексы с бис(3,5-диметилпиразол-4-ил)метаном ( $L^2$ ) состава:  $[Co(L^2)_2(NO_3)_2]_n$  (1),  $[Co_2(L^2)_2Cl_4]_n$  (2),  $\{[Co(L^2)_2](ClO_4)_2\}_n$  (3),  $[Ni_2(L^2)_2(H_2O)_2(NO_3)_4]$  (4),  $[Ni_2(L^2)_2Cl_4]_n$  (5),  $\{[Ni_2(L^2)_2(H_2O)Cl_4]\}_n \cdot n(CH_3)_2CO \cdot 0.2nH_2O$  (5a),  $[Cu_2(L^2)_2(H_2O)_2(NO_3)_4] \cdot 2C_2H_5OH$  (6),  $[Cu_2(L^2)_2(NO_3)_4] \cdot 2(CH_3)_2CO$  (6a),  $[Cu_2(L^2)_2Cl_4]_n$  (7),  $[Cu(L^2)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2$  (8).

Поликристаллические фазы соединений исследованы методами статической магнитной восприимчивости, РФА, электронной и ИК-спектроскопии. Монокристаллы комплексов 1, 5a, 6 и 6a изучены методом РСА. Показано, что лиганд координируется к атомам металла по бидентатно-мостиковому типу атомами N(1), N(1') пиразольных циклов. В случае комплексов нитрата меди(II) образуются биядерные соединения, координационные полиэдры дополняются до октаэдрических атомами кислорода нитрато-групп и молекул воды, узел –  $Cu_2O_4$ . В случае комплексов 1 и 5a образуются полиядерные соединения за счет мостиковой функции как молекул  $L^2$ , так и хлорид-ионов (5a). Координационные полиэдры в 1 достраиваются до искаженно-октаэдрических двумя атомами кислорода двух монодентатных нитрат-ионов, узел –  $CoN_4O_2$ . В структуре 5a можно выделить димеры из атомов никеля(II), связанных между собой молекулами  $L^2$ . Димеры связаны в полимерные цепочки за счет мостиковой функции одного из хлорид-ионов, второй ион хлора является концевым. Координационные узлы атомов никеля дополняются до октаэдрических атомами кислорода молекул воды, узел –  $NiN_2Cl_3O$ .

Изучение зависимости  $\mu_{эфф}(T)$  полиядерных комплексов в диапазоне температур 2–300 К показало, что между ионами металла наблюдаются взаимодействия антиферромагнитного характера.

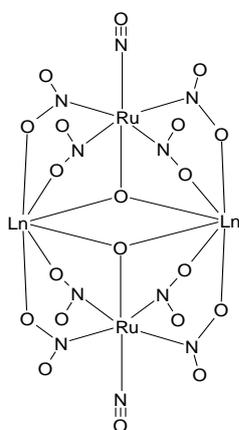
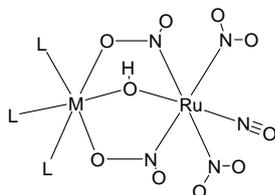
### ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ НИТРОЗОРУТЕНИЯ С ЦВЕТНЫМИ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ: СТРУКТУРА, СВОЙСТВА, ВОЗМОЖНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

Бородин А.О.<sup>1</sup>, Костин Г.А.<sup>1</sup>, Куратьева Н.В.<sup>1</sup>, Филатов Е.Ю.<sup>1</sup>, Плюсин П.Е.<sup>1</sup>, Ткачев С.В.<sup>1</sup>, Богомяков А.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск

<sup>2</sup> Международный томографический центр СО РАН, г. Новосибирск.

Сопровождение рутения цветными металлами при экстракции нейтральными экстрагентами из азотнокислых растворов известно примерно с 80-ых гг. 20 в. и обусловлено образованием гетерометаллических комплексов (ГМК) с анионом  $[RuNO(NO_2)_4OH]^{2-}$ , выступающим в роли лиганда [1]. Подобные комплексы представляют в том числе интерес как потенциальные прекурсоры для получения



функциональных материалов. Нами разработаны синтетические подходы к получению би- и тетраядерных ГМК с различными катионами ( $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  [2, 3],  $Cu^{2+}$  [4],  $Ce^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Lu^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ) и органическими лигандами ( $R_3PO$  [2],  $Pu$  [3, 4] и др.). Большинство соединений выделено с количественными выходами и охарактеризовано физико-химическими методами, в том числе РСтА. В комплексах с катионами  $M^{2+}$  рутениевый анион выступает как тридентатный лиганд, координируясь к металлу мостиковыми OH и  $NO_2$  – группами. Термическое разложение данных комплексов приводит к образованию металлических порошков, причем в качестве конечных продуктов могут образовываться как гетерогенные смеси металлов (Cu+Ru), так и твердые растворы ( $Co_{0.5}Ru_{0.5}$ , смесь твердых растворов Ni и Ru). Размеры кристаллитов получаемых фаз составляют около 40 Å.

В комплексах с лантаноидами фрагмент  $RuNO(NO_2)_4OH$  координирован пентадентатно с тридентатно-мостиковой координацией OH-группы к двум атомам лантаноида и атому рутения. Прокаливание комплексов в инертной атмосфере приводит к смесям металлического рутения с оксидами РЗЭ, по данным электронной микроскопии наряду с отдельными частицами Ru в основном образуются агрегаты из Ru на поверхности оксидов РЗЭ, что может представлять интерес последующего использования этих систем в качестве катализаторов.

С помощью ЯМР на  $^{31}P$  установлены константы диссоциации комплекса  $[Zn(Ph_3PO)_3RuNO(NO_2)_4OH]$  (среда – дихлорметан), константы равновесия реакций замещения  $Ph_3PO$  на пиридин в данных растворах. Показано, что в растворе возможно существование комплексных форм с меньшим числом координированных молекул  $Ph_3PO$ . Исследования магнитных свойств ГМК с лантаноидами (Ce, Pr, Nd, Eu) показали, что в интервале 120-300 К температурные зависимости магнитных моментов комплексов с Ce, Pr и Nd подчиняются закону Кюри-Вейсса, тогда как для Eu данный закон не соблюдается.

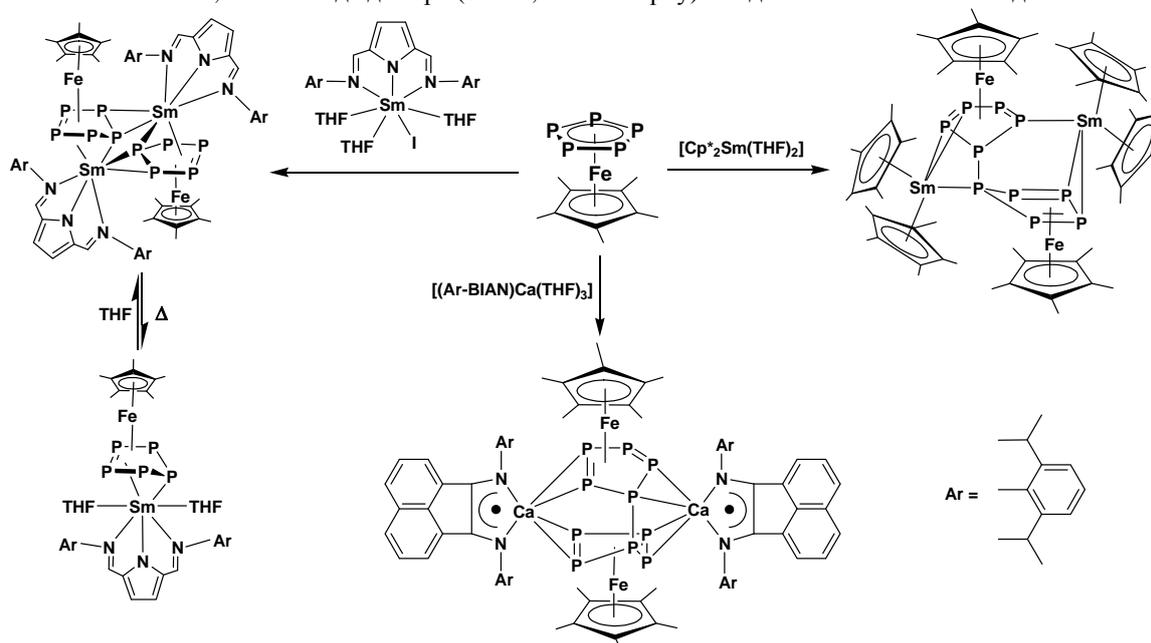
## ОДНО- И ДВУХЭЛЕКТРОННОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПЕНТАФОСФАФЕРРОЦЕНА: [Cr\*<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>P<sub>10</sub>]<sup>2-</sup> и [Cr\*FeP<sub>5</sub>]<sup>2-</sup> КАК ЛИГАНДЫ В КОМПЛЕКСАХ САМАРИЯ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Конченко С.Н., Пушкаревский Н.А.

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

Обнаружено, что взаимодействие [Cr\*FeP<sub>5</sub>] с самароценом или с комплексами Mg и Ca с редокс-активным лигандом Ar-BIAN, приводит к одноэлектронному восстановлению [Cr\*FeP<sub>5</sub>] и димеризации в [Cr\*<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>P<sub>10</sub>]<sup>2-</sup>. Координация последнего к металлам, в свою очередь, приводит к образованию гетерометаллических комплексов с полифосфидным лигандом в центре (схема: вправо и вниз).

Двухэлектронное восстановление [Cr\*FeP<sub>5</sub>] до [Cr\*FeP<sub>5</sub>]<sup>2-</sup> наблюдается в реакциях с [(dip<sub>2</sub>pyr)Sm](THF)<sub>3</sub> (dip<sub>2</sub>pyr = 2,5-бис{N-(2,6-диизопропилфенил)иминометил}пироллил) (схема, влево) в толуоле и с этим же комплексом в присутствии дополнительного восстановителя – нафталида калия – в ТГФ. В зависимости от условий проведения синтеза и перекристаллизации продукт реакции может быть выделен в виде трехпалубного сэндвича (схема, слева внизу), в котором Sm(III) координирован дополнительно ТГФ, либо в виде димера (схема, слева вверху) без дополнительных лигандов.



Степень окисления самария и электронные состояния лигандов подтверждены методами измерения статической магнитной восприимчивости в твердой фазе и ЭПР в растворе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (10-03-00385) и ГК № 02.740.11.0628.

1. Konchenko S.N., Pushkarevsky N.A., Gamer M.T., Köppe R., Schnöckel H., Roesky P.W. *J. Amer. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 5740-5741.
2. Konchenko S.N., Sanden T., Pushkarevsky N.A., Köppe R., Roesky P.W. *Chem. Eur. J.*, 2010, **16**, 14278-14280.

## ПОЛИМЕРНЫЕ ГЕТЕРОЯДЕРНЫЕ КАРБОКСИЛАТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ С ЦВЕТНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Мулагалеев Р.Ф., Кирик С.Д.

Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия  
rufm@icct.ru

Как известно гетероядерные карбоксилатные соединения палладия с цветными металлами представляют как теоретический, так и практический интерес. В гетероядерном биядерном соединении благодаря электронной структуре цветного металла возникает соединение со структурой типа “китайский фонарик” в котором атомы палладия и цветного металла находятся на весьма коротких расстояниях, что может свидетельствовать о взаимодействии между металлами. В связи с этим такие соединения могут использоваться в качестве прекурсоров для получения наноструктурных и наноконпозиционных материалов. Отсутствие сольватных молекул между биядерными гетеро-комплексами приводит к

## Секция 1

образованию полимерных цепочно-слоистых структур в которых биядерные гетерокомплексы связаны между собой. В таких соединениях возможна реализация необычных электронных состояний металлов по всей полимерной цепочке, и поэтому представляет научный интерес исследование как самих соединений, так и их образование. В данном исследовании проведено выделение соединений состава: *catena*-[PdM(RCOO)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> (где R – CH<sub>3</sub> или C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; M – Co, Ni, Cu и Zn), *catena*-{[PdM(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>]\*M'(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (где M' – щелочноземельные металлы или Cr(II), Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II)), *catena*-[PdM(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>](H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sub>n</sub>\*2nH<sub>2</sub>O, *catena*-{[PdM(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>COOH)]\*CH<sub>3</sub>COONa}<sub>n</sub>, *catena*-[PdMn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>COOH]<sub>n</sub>, определение их строения и изучение ряда физико-химических свойств.

Было показано, что образование таких полимерных гетероядерных карбоксилатов можно осуществлять в реакционных системах с переходом от растворов сольватирующих гетеро-комплекс к системам с уменьшением сольватационных взаимодействий. В присутствии избытка карбоксилата цветного металла или при наличии карбоксилата щелочноземельного или щелочного металлов могут образовываться различные типы полимерных гетеро-карбоксилатных соединений. При этом некоторые из выделенных соединений обладают растворимостью без разрушения гетероядерного комплекса.

Некоторые исследованные соединения и параметры их элементарных ячеек приведены в таблице.

1	<i>catena</i> -[PdCo(CH <sub>3</sub> COO) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub>	P 1 a=8.3273(1)Å, b=7.5494(1)Å, c=5.3659(1)Å, α=96.745(1)°, β=105.923(1)°, γ=76.201(1)°, V=314.53Å <sup>3</sup> , Z=1
2	<i>catena</i> -[PdNi(CH <sub>3</sub> COO) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub>	P 1 a=7.5683(1)Å, b=8.3520(1)Å, c=5.2738(1)Å, α=105.440(1)°, β=96.756(1)°, γ=77.106(1)°, V=312.97Å <sup>3</sup> , Z=1
3	<i>catena</i> -[PdCu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub>	P 1 a=7.5598(1)Å, b=8.2723(1)Å, c=5.2951(1)Å, α=105.147(1)°, β=96.556(1)°, γ=76.819(1)°, V=310.69Å <sup>3</sup> , Z=1
4	<i>catena</i> -[PdZn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub>	P 1 a=7.5851(1)Å, b=8.3248(1)Å, c=5.3424(1)Å, α=105.855(1)°, β=96.575(1)°, γ=76.2070(1)°, V=313.70Å <sup>3</sup> , Z=1
5	<i>catena</i> -[PdCo(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COO) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub>	P 1 a=8.5515(3)Å, b=9.5063(6)Å, c=5.3558(3)Å, α=92.073(1)°, β=105.384(1)°, γ=91.697(1)°, V=417.21Å <sup>3</sup> , Z=1
6	<i>catena</i> -[PdNi(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COO) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub>	P 1 a=8.526(1)Å, b=9.5177(2)Å, c=5.2826(1)Å, α=91.870(1)°, β=105.253(1)°, γ=91.725(1)°, V=413.74Å <sup>3</sup> , Z=1
7	<i>catena</i> -[Pd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>4/2</sub> ] <sub>n</sub> [Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>4/2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> *4nH <sub>2</sub> O	P-1 a=8.823(1)Å, b=8.255(2)Å, c=8.460(2)Å, α=67.86(1)°, β=68.21(1)°, γ=54.7(1)°, V=504.0Å <sup>3</sup> , Z=1
8	<i>catena</i> -[Pd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>4/2</sub> ] <sub>n</sub> [Co(CH <sub>3</sub> COO) <sub>4/2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> *4nH <sub>2</sub> O	P-1 a=8.824(1)Å, b=8.449(2)Å, c=8.813(1)Å, α=112.03(1)°, β=115.46(1)°, γ=90.96(2)°, V=508.0Å <sup>3</sup> , Z=1
9	<i>catena</i> -{[PdMn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>4</sub> ]* *Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	P-1 a=8.653(2)Å, b=8.716(1)Å, c=14.140(1)Å, α=87.56(1)°, β=104.95(2)°, γ=89.02(2)°, V=1029.0Å <sup>3</sup> , Z=2
10	<i>catena</i> -{[PdMn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> COOH)]*CH <sub>3</sub> COONa} <sub>n</sub>	C2/c, a=14.805(1)Å, b=18.620(1)Å, c=8.166(1)Å, β=113.79(1)°, V=2043.62Å <sup>3</sup> , Z=4
11	<i>catena</i> -{[PdZn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> COOH)]*CH <sub>3</sub> COONa} <sub>n</sub>	C2/c, a=14.791(1)Å, b=18.287(1)Å, c=8.164(1)Å, β=113.94(1)°, V=2043.0Å <sup>3</sup> , Z=4
12	<i>catena</i> -[PdMn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> COOH)] <sub>n</sub> *nCH <sub>3</sub> COOH	C2/c, a=16.827(1)Å, b=16.781(2)Å, c=15.012(1)Å, β=121.23(2)°, V=3624.58Å <sup>3</sup> , Z=8

## ПОЛИМЕРНЫЕ КАРБОКСИЛАТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ

Мулагалеев Р.Ф., Кирик С.Д.

*Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия*  
rifm@icst.ru

Как известно, строение карбоксилатов палладия определено в двух кристаллических формах: в виде трёхъядерных молекулярных форм – [Pd<sub>3</sub>(RCOO)<sub>6</sub>] и полимерных комплексов *catena*-[Pd(RCOO)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>. К настоящему времени известны трёхъядерные формы для большого массива палладиевых карбоксилатных соединений. В то же время данные по строению полимерных карбоксилатов весьма ограничены, что, по всей вероятности, связано со сложностью их получения в кристаллическом состоянии с удовлетворительной окристаллизованностью. Поэтому представляет научный интерес исследование систем образования полимерных карбоксилатов палладия и определение их строения. В данном исследовании проведено выделение соединений состава *catena*-[Pd(RCOO)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, где R – H, CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub> и CCl<sub>3</sub> с определением их строения и изучением ряда физико-химических свойств.

Было показано, что выделение полимерных карбоксилатов палладия можно осуществлять двумя методами: при замещении лигандов на карбоксилатные группы в прекурсорном соединении палладия или нитрозированием раствора азотнокислого палладия в присутствии карбоновой кислоты. При этом, как правило, в условиях нитрозирования происходит выделение более окристаллизованного целевого продукта. Показано, что в исследованных экспериментальных условиях ацетат и трифторацетат палладия могут существовать как в молекулярной трёхъядерной форме, так и в полимерной, а формиат и трихлорацетат палладия выделены только в полимерной форме.

При проведении исследования были структурно охарактеризованы соединения: *catena*-[Pd(HCOO)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, (Пр. гр. Cmcm, a=12.3332(5)Å, b=5.9484(2)Å, c=5.7853(2)Å, V=424.43(4)Å<sup>3</sup>, Z=4); *catena*-[Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (Пр. гр. P2<sub>1</sub>/m, a=7.4467(1)Å, b=5.8383(1)Å, c=7.9900(1)Å, β=93.46(1)°, V=346.70(2)Å<sup>3</sup>, Z=2); *catena*-[Pd(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (Пр. гр. P-1, a=5.914(1)Å, b=8.371(1)Å, c=9.122(1)Å, α=92.68(1)°, β=107.67(1)°, γ=89.53(1)°, V=429.85(5)Å<sup>3</sup>, Z=2) и *catena*-[Pd(CCl<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (Пр. гр. P2<sub>1</sub>/a a=16.490(1)Å, b=5.979(1)Å, c=11.647(1)Å, V=1129.99(2)Å<sup>3</sup>, Z=4). Основу кристаллических структур исследованных соединений составляют прямолинейные ряды полимерных цепей комплексов [Pd(RCOO)<sub>4/2</sub>] соединённых между собой мостиковыми карбоксилатными группами. Атомы палладия в полимерных цепочках располагаются с равными расстояниями Pd...Pd (для R=H расстояние Pd...Pd составляет 2.89Å, для R=CH<sub>3</sub> – 2.92Å, для R=CF<sub>3</sub> – 2.96Å, для R=CCl<sub>3</sub> – 2.99Å).

## FLASH AND CONTINUOUS PHOTOLYSIS STUDIES OF THE THIONITROSYL COMPLEX Cr(CH<sub>3</sub>CN)<sub>5</sub>(NS)<sup>2+</sup>. REACTIONS OF NITROGEN MONOSULFIDE IN SOLUTION

Dossing A.<sup>1</sup>, Dethlefsen J.R.<sup>1</sup>, Hedegerd E.D.<sup>1</sup>, Rimmer R.D.<sup>2</sup>, Ford P.C.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, University of Copenhagen, Denmark

<sup>2</sup>Department of Chemistry and Biochemistry, University of California, Santa Barbara, USA  
dossing@kiku.dk

While the photochemical reactions of nitrosyl complexes of the type ML<sub>n</sub>(NO)<sup>z</sup> have been extensively investigated, the photochemistry of the analogous thionitrosyl ML<sub>n</sub>(NS)<sup>z</sup> species remains unexplored. Recently [1] we found that laser flash photolysis of the thionitrosyl complex [Cr(CH<sub>3</sub>CN)<sub>5</sub>(NS)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (**1**) in acetonitrile solution leads to the dissociation of nitrogen monosulfide (NS), and this provides the rare opportunity to investigate the reaction dynamics of NS in solution, which to our knowledge is undocumented. In deaerated solution, this reaction is reversible, and flash photolysis studies demonstrate that NS reacts with Cr(CH<sub>3</sub>CN)<sub>6</sub><sup>2+</sup> according to the rate law d[**1**]/dt = k<sub>on</sub>[Cr(CH<sub>3</sub>CN)<sub>6</sub><sup>2+</sup>][NS] (k<sub>on</sub> = 2.3 × 10<sup>8</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> at 298 K, ΔH<sub>on</sub><sup>‡</sup> = 8.2 ± 0.4 kJ mol<sup>-1</sup> and ΔS<sub>on</sub><sup>‡</sup> = -57.5 ± 1.2 J mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>). Continuous photolysis of **1** in deaerated acetonitrile with added Fe(S<sub>2</sub>CNET<sub>2</sub>)<sub>2</sub> leads to transfer of NS and formation of a species concluded to be Fe(S<sub>2</sub>CNET<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NS) based on its EPR spectrum. Related flash photolysis studies of the analogous nitrosyl species [Cr(CH<sub>3</sub>CN)<sub>5</sub>(NO)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> will also be described. The electronic structure of the complexes will be discussed [2].

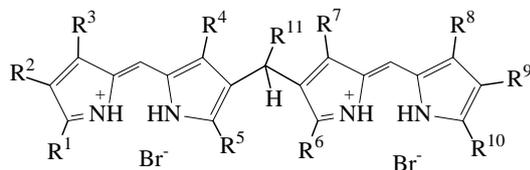
1. J.W. Dethlefsen, E.D. Hedegerd, R.D. Rimmer, P.C. Ford, A. Dossing. *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 231–238.
2. J.R. Dethlefsen, A. Dossing, E.D. Hedegerd. *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 8769–8778.

## СПЕКТРАЛЬНЫЕ, КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ И КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СИММЕТРИЧНО АЛКИЛИРОВАННЫХ 3,3'-БИС(ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНОВ)

Дудина Н.А., Антина Е.В., Гусева Г.Б.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
nad@isc-ras.ru

Методами ИК-, ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии, спектрофотометрии, термогравиметрии исследованы свойства дигидробромидов семи симметрично алкилированных тетраденатных 3,3'-бис(дипирролилметенов) (H<sub>2</sub>L·2HBr) с варьируемым числом и природой алкильных заместителей в пиррольных ядрах и центральном спейсере:



H<sub>2</sub>L·2HBr (**1–7**)

- 1: R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=R<sub>3</sub>=R<sub>4</sub>=R<sub>5</sub>=R<sub>6</sub>=R<sub>7</sub>=R<sub>8</sub>=R<sub>9</sub>=R<sub>10</sub>=Me; R<sub>11</sub>=H;
- 2: R<sub>1</sub>=R<sub>3</sub>=R<sub>4</sub>=R<sub>5</sub>=R<sub>6</sub>=R<sub>7</sub>=R<sub>8</sub>=R<sub>10</sub>=Me; R<sub>2</sub>=R<sub>9</sub>=Et, R<sub>11</sub>=H;
- 3: R<sub>1</sub>=R<sub>3</sub>=R<sub>4</sub>=R<sub>5</sub>=R<sub>6</sub>=R<sub>7</sub>=R<sub>8</sub>=R<sub>10</sub>=Me, R<sub>2</sub>=R<sub>9</sub>=Et, R<sub>11</sub>=Ph;
- 4: R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=R<sub>3</sub>=R<sub>5</sub>=R<sub>6</sub>=R<sub>8</sub>=R<sub>9</sub>=R<sub>10</sub>=Me, R<sub>4</sub>=R<sub>7</sub>=Et, R<sub>11</sub>=H;
- 5: R<sub>1</sub>=R<sub>3</sub>=R<sub>4</sub>=R<sub>5</sub>=R<sub>6</sub>=R<sub>7</sub>=R<sub>8</sub>=R<sub>10</sub>=Me, R<sub>2</sub>=R<sub>9</sub>=R<sub>11</sub>=H;
- 6: R<sub>2</sub>=R<sub>3</sub>=R<sub>4</sub>=R<sub>5</sub>=R<sub>6</sub>=R<sub>7</sub>=R<sub>8</sub>=R<sub>9</sub>=Me, R<sub>1</sub>=R<sub>10</sub>=R<sub>11</sub>=H;
- 7: R<sub>4</sub>=R<sub>5</sub>=R<sub>6</sub>=R<sub>7</sub>=Me; R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=R<sub>3</sub>=R<sub>8</sub>=R<sub>9</sub>=R<sub>10</sub>=R<sub>11</sub>=H.

Отмечено, что наиболее чувствительными к структурным перестройкам являются: в ИК-спектрах – частоты валентных колебаний N–H связей, в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H – сигналы протонов NH групп, в ЭСП – положение λ<sub>max</sub> наиболее интенсивной полосы. Увеличение числа алкильных заместителей в пиррольных ядрах с 4 до 10: повышает термоустойчивость в последовательном ряду соединений **7**, **6**...**1** с 185 до 260

## Секция 1

°С; приводит к заметному росту основности лигандов 3,3'-бис(дипирролилметенов), о чем свидетельствует почти двухкратное увеличение значений  $\lg K_a^o$  реакций  $H_2L \cdot 2HBr$  с  $(C_2H_5)_3N$  в 1-Pror. Лиганды 1–7 структурно предорганизованы к образованию устойчивых биядерных гомолептических двухспиральных геликатов состава  $[M_2L_2]$  с Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) и Hg(II). Реакции лигандов с  $M(AsO)_2$  в растворах ДМФА при 298.15 К включают последовательные стадии образования гетеролептических  $[M_2L(AsO)_2]$  и гомолептических  $[M_2L_2]$  комплексов. Термодинамические константы ( $K^o$ ) реакции образования  $[M_2L_2]$  из  $H_2L$  и изученных  $M(AsO)_2$  увеличиваются на ~6 порядков с ростом степени алкилирования лигандов.

Симбатность изменений величин сигналов протонов NH групп в спектрах ЯМР  $^1H$ , частот валентных колебаний N–H связей в ИК-спектрах, термодинамических констант реакций с нуклеофилом и ацетатами d-металлов в зависимости от особенностей алкилирования 3,3'-бис(дипирролилметенов) позволяет использовать величину смещения химического сдвига сигналов протонов NH групп в качестве ЯМР  $^1H$ -спектрального критерия химической NH-активности структурно-родственных алкилированных 3,3'-бис(дипирролилметенов).

*Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов» (2011 г.).*

### ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОЛЕЙ И КОМПЛЕКСОВ С КЛАСТЕРНЫМИ АНИОНАМИ БОРА $B_nH_n^{2-}$ (n = 6, 10, 12)

Гоева Л.В., Белоусова О.Н., Кузнецов Н.Т.

*Учреждение Российской академии наук*

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

*malinina@igic.ras.ru*

Проведен систематический анализ ИК-спектров солей и комплексов металлов с анионами  $B_nH_n^{2-}$  (n = 6, 10, 12) с целью выявления особенностей строения соединений методом ИК-спектроскопии. В ходе исследования изучены спектры солей кластерных анионов бора с органическими катионами, в которых выявлены специфические катион-анионные взаимодействия; органических солей протонированных анионов  $B_nH_{n+1}^-$  (n = 6, 10) – модельных систем комплексообразования, а также комплексов металлов с анионами  $B_nH_n^{2-}$ , в которых определены типы координационных связей, а также наличие вторичных взаимодействий, обусловленных природой кластерных анионов бора.

Установлено, что любое изменение состояния кластерного аниона  $B_nH_n^{2-}$ , в результате донорно-акцепторных взаимодействий или специфических взаимодействий (с внешнесферным катионом или дополнительным лигандом), приводят к нарушению исходного состояния этих анионов и, соответственно, изменению состояния ВН-связей в *клозо*-бороводородных анионах, что отчетливо проявляется в ИК-спектрах поглощения.

По результатам исследования сформулированы характерные изменения, наблюдаемые в ИК-спектрах солей и комплексов металлов с кластерными анионами бора:

- наличие в соединениях донорно-акцепторных или специфических взаимодействий в ИК-спектрах проявляется в повышении частот валентных колебаний  $\nu(BH)$  «свободных» ВН-групп и сильном расщеплении последних на несколько компонент;

- протонирование кластерных анионов бора приводит к синбатному сдвигу частот валентных колебаний связей  $\nu(BH)$  в более высокочастотную область и понижению частот каркасных колебаний  $\delta(BBH)$ .

- в комплексах при координации кластерных анионов бора к атомам металла за счет образования трехцентровых двухэлектронных связей (МНВ) в ИК-спектрах появляется одна или две новые полосы  $\nu(BH)_{МНВ}$  в интервале 2100–2400  $cm^{-1}$ , их положение зависит от природы центрального атома металла и повышается в ряду Cu(I)–Ag(I)–Au(I)–Pb(II);

- в анионных комплексах  $Ca[MV_nH_n]$  с органическим катионом в спектрах присутствуют полосы, характерные для СН и/или NH-групп органических катионов  $Ca^+$ .

Следует отметить, что отсутствие литературных данных, касающихся спектральных исследований соединений кластерных анионов бора, значительно осложняет идентификацию образующихся соединений, а выращивание монокристаллов таких сложных объектов и их идентификация методом РСА не всегда протекает успешно.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 10-03-00470 и Совета при Президенте РФ по грантам и финансовой поддержке ведущих научных школ (грант НШ-3321.2010.3).*

**СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(I), МЕДИ(I,II) И МЕДИ(II) С ДЕКАГИДРО-КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНЫМ АНИОНОМ  $V_{10}H_{10}^{2-}$  И АЗАГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ**

Дзиова А.Э., Авдеева В.В., Полякова И.Н., Гоева Л.В., Малинина Е.А., Кузнецов Н.Т.

Учреждение Российской академии наук

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

malinina@igic.ras.ru

В результате систематического исследования реакций комплексообразования  $Cu^I$  с клозо-декаборатным анионом в присутствии мягких оснований (азагетеро-циклических лигандов) синтезированы и охарактеризованы физико-химическими методами анализа, в том числе методом РСА, комплексы меди  $Cu^I$ ,  $(Cu^I Cu^{II})$  и  $Cu^{II}$ . Установлено, что природа лиганда (моно- и бидентатные гетероциклические лиганды: 2,2'-бипиридил (*bipy*), 2,2'-бипиридиламин (*bpa*), 1,10-фенантролин (1,10-*phen*), фенантридин (*phen*)), растворителя ( $CH_3CN$ , ДМСО, ДМФА,  $C_2H_4Cl_2$ ), температура процесса ( $-20$  °С,  $\sim 0$  °С, комнатная, температура кипения растворителя) оказывают существенное влияние на процесс комплексообразования, что приводит к выделению комплексов меди различного состава и строения.

Проведении реакций на воздухе показало, что скорость процесса окисления  $Cu^+ \rightarrow Cu^{2+}$  существенно зависит от природы азагетероцикла и возрастает в ряду  $phen < 1,10-phen < bipy < bpa$ . В присутствии аниона  $V_{10}H_{10}^{2-}$ , который способен выступать в роли восстановителя и стабилизировать неустойчивую степень окисления меди(I), синтезированы комплексы меди(I)  $[Cu_2L_n V_{10}H_{10}]$  ( $n = 2, L = bipy, bpa$  и 1,10-*phen*;  $n = 4, L = phen$ ). На примере комплекса  $[Cu_2 phen_4 V_{10}H_{10}]$  впервые для  $Cu^I$  селективно выделены два позиционных изомера: 1-2, 1-4 и 1-2, 7(8)-10, существование которых обусловлено положением двух атомов  $Cu^I$  вокруг объемного борного кластера.

Получение комплексов  $Cu(II)$  с анионом  $V_{10}H_{10}^{2-}$  и азагетероциклическими лигандами проводили с помощью окисления первоначального комплекса меди(I)  $[Cu^I(L)_2 V_{10}H_{10}]$ , образующегося *in situ*. В зависимости от условий проведения реакции выделены моно-, би- и тетраядерные комплексы меди(II) состава:  $[Cu^{II} bipy_2 Cl]_2 V_{10}H_{10}$ ,  $[(Cu^{II} bipy_4(OH)_4(V_{10}H_{10})_2(DMSO)_2)]$ ,  $[(Cu^{II} bipy_2(OH)_2 V_{10}H_{10}]$ ,  $[(Cu^{II} phen_4(C_2O_4) V_{10}H_{10}) \cdot 2DMFA]$ ,  $[(Cu^{II} bpa_2(OH)_2 V_{10}H_{10})]$  и  $[(Cu^{II} phen_4(CO_3) V_{10}H_{10})]$ .

Как оказалось, образование комплексов  $Cu(II)$  с клозо-декаборатным анионом и *bipy* или *bpa* протекает через стадию образования гетеровалентного комплекса  $Cu(I,II)$  с анионом  $V_{10}H_{10}^{2-}$  и соответствующим гетероциклическим лигандом, при этом комплекс  $[(Cu^{II} bipy_4(OH)_4 Cu^I_2(V_{10}H_{10})_3) \cdot 4CH_3CN]$  нам впервые удалось синтезировать и охарактеризовать в работе [1].

РСА, выполненный для синтезированных комплексов  $Cu^I$ ,  $(Cu^I Cu^{II})$  и  $Cu^{II}$ , показал, что взаимодействие атомов  $Cu(I)$  с анионом  $V_{10}H_{10}^{2-}$  осуществляется через ВН-группы кластерного аниона, расположенные либо при двух апикальных ребрах, либо ребре и грани полиэдра за счет  $(Cu^I HB)$  и  $Cu^I-B(H)$  связей (с участием или без участия атома водорода); взаимодействие атомов  $Cu^{II}$  с анионами  $V_{10}H_{10}^{2-}$  осуществляется через атомы водорода ВН-групп полиэдра с образованием удлинённых связей  $Cu^{II} \dots H(B)$ .

Работа выполнена в рамках грантов РФФИ 10-03-00470, 11-03-01261 и гранта поддержки ведущих научных школ НШ-3321.2010.3.

1. Авдеева В.В., Дзиова А.Э., Полякова И.Н., Гоева Л.В., Малинина Е.А., Кузнецов Н.Т. Доклады Академии наук, 2011, **437**, 4, 489-492.

**CYCLIC AMINOMETHYLPHOSPHINE LIGANDS – STEREOSELECTIVE SYNTHESIS, PHOSPHORUS ATOM INVERSION AND CONFORMATIONAL BEHAVIOR IN COORDINATION SPHERE**

Karasik A.A.<sup>1</sup>, Musina E.I.<sup>1</sup>, Ignat'eva S.N.<sup>1</sup>, Balueva A.S.<sup>1</sup>, Kanunnikov K.B.<sup>1</sup>, Spiridonova Yu.S.<sup>1</sup>, Naumova O.E.<sup>1</sup>, Latypov S.K.<sup>1</sup>, E.Hey-Hawkins<sup>2</sup>, Sinyashin O.G.<sup>1</sup>.

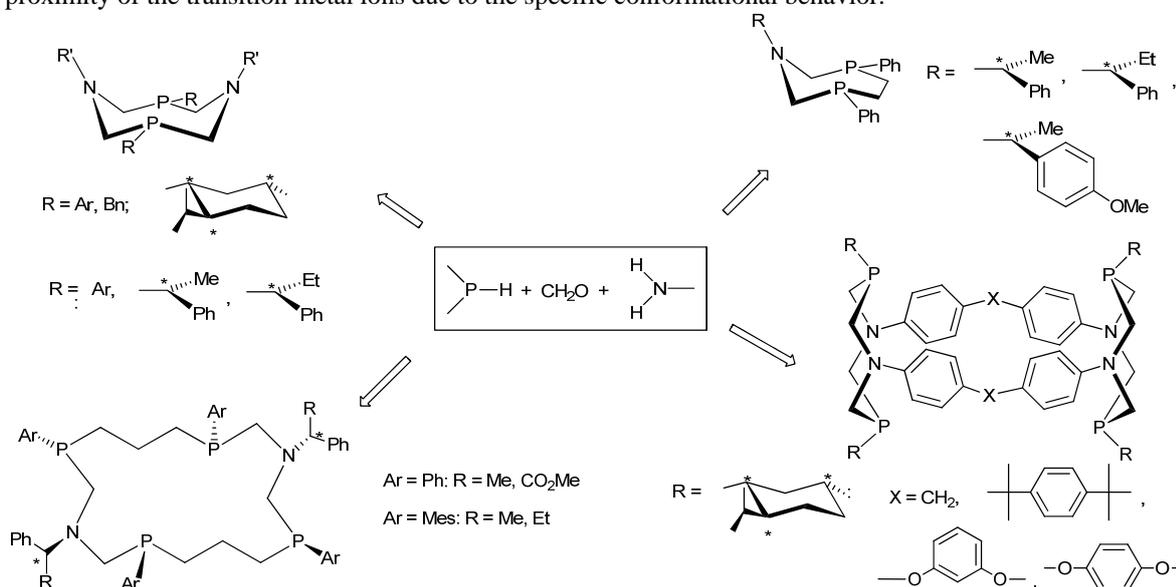
<sup>1</sup>A. E. Arbutov Institute of Organic and Physical Chemistry of Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Kazan, Russia.

<sup>2</sup>Institut für Anorganische Chemie der Universität Leipzig, Leipzig, Germany.

e-mail: karasik@iopc.ru

Mannich-type condensations in the systems: primary phosphine or secondary diphosphine/formaldehyde/primary amine or diamine appeared to be a very effective tool for the synthesis of P,N-containing heterocycles and macrocycles of various structure depending on the structure of starting reagents[1,2]. The use of chiral primary phosphines and amines allowed to obtain a wide set of 8-membered cyclic diphosphines[2] and 28-[2], 36- and 38-membered macrocyclic tetraphosphines with chiral substituents both on nitrogen and on phosphorus atoms

with high stereoselectivity. The condensations of enantiomerically pure  $\alpha$ -R-benzylamines with formaldehyde and secondary diphosphines, namely mixtures of dl- and meso-bis(arylphosphino)ethanes and -propanes, were stereoselective and led to the meso-isomers of the 1-aza-3,6-diphosphacycloheptanes and RSSR-isomers of 16-membered P,N-containing corands[3], so the stereochemical induction of the inversion of the starting diphosphine configuration took place. It has been shown that inversion on P-atoms is faster than that of common tertiary phosphines and proceeds via unusual bimolecular mechanism [4]. The obtained polyphosphine ligands form chelate transition metal complexes of various structures with asymmetric centers disposed at close proximity of the transition metal ions due to the specific conformational behavior.



This work was supported by RFBR (grant No. 10-03-00380) and by President of RF Grant for the support of leading scientific schools (No. 3831.2010.3)

1. A.A. Karasik, A.S. Balueva et al. *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.*, 2008, **183**, 583.
2. O.G. Sinyashin, A.A. Karasik, E. Hey-Hawkins. *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.*, 2008, **183**, 445
3. S.N. Ignatieva, A.S. Balueva, A.A. Karasik et al., *Inorg. Chem.* 2010, **49**, 12, 5407.
4. A.A. Karasik, A.S. Balueva, O.G. Sinyashin. *C.R. Chimie*, 2010, **13**, 1151.

## РОЛЬ МОСТИКОВЫХ N-ЛИГАНДОВ И АНИОНОВ В ФОРМИРОВАНИИ СТРУКТУРЫ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Кокун Ю.В., Горбунова Ю.Е., Ковалев В.В.

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

Мультиразмерные координационные полимеры привлекают значительное внимание из-за их необычных структурных мотивов и перспективой их использования в катализе, хранении газов, магнитных, электропроводящих и люминесцентных материалах. Выбор ионов металла и мостиковых лигандов со специфическими координационными предпочтениями часто являются основополагающими факторами, влияющими на строение полимерных сетей и каркасов и свойства координационных полимеров. На строение координационных полимеров оказывают сильное влияние также такие факторы, как отношение металл : лиганд, геометрические и электронные параметры N-лигандов и противоионов. В настоящем сообщении будет рассмотрено влияние N-мостиковых лигандов и анионов на структуру координационных полимеров серебра. В качестве мостиковых N-лигандов (L) были использованы пиразины (Pyz) и их замещенные аналоги, отличающиеся геометрическими параметрами и электродонорными свойствами, 4,4'-бипиридин(4,4'-Bipy) и его производные, алифатические циклические диаминны. В качестве противоионов, компенсирующих заряд, использованы анионы  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ .

Показано, что в полимерах со слабо- или некоординированными анионами  $\text{NO}_3^-$  реализуются структуры от 1D-цепочечных, например в  $[\text{Ag}(\text{Bpe})]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  до супрамолекулярных 2D-слоев в  $\text{Ag}(\text{Me}_4\text{Pyz})\text{NO}_3$  и 3D-каркасных в  $\text{Ag}(\text{Pyz})\text{NO}_3$ . Взаимодействие  $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{CO}_2)$  с разными L приводит к получению иных полимерных мотивов. Например в  $[\text{Ag}(2,3\text{-Et}_2\text{Pyz})(\text{CF}_3\text{CO}_2)]$  образуются колонки из пары полимерных

цепочек, объединенных мостиками  $\text{CF}_3\text{CO}_2$ . Если в качестве L использовать 2-MePyz, реализуется трехмерный каркас из объединенных анионами полимерных катионных цепочек  $[\text{Ag}(2\text{-MePyz})^+_\infty$ . При взаимодействии  $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{CO}_2)$  с более протяженными L, например Bpeta (4,4'-бипиридинэтан), характер взаимодействия между парами цепочек меняется. Анионы лишь слабо связаны с  $\text{Ag}^+$ , а между ароматическими группами Bpeta наблюдаются  $\pi$ - $\pi$ -стэкинг взаимодействия. В реакции  $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{CO}_2)$  и Bpp (1,3-бис(4-пиридил)пропан) образуется соединение, в котором мостиковая молекула Bpp образует волнообразные цепочки, попарно переплетенные в двойную спираль подобно 2-м спиралам ДНК.

При использовании в синтезе некоординированных анионов ( $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$ ) важную роль играет соотношение  $L : \text{Ag}^+$ . При соотношении 1 : 1, как правило реализуются 1D-катионные полимеры, где  $L = 4,4'\text{-Bipy}$ ,  $\text{Me}_4\text{Pyz}$ ,  $2,3\text{-Et}_2\text{Pyz}$ . Увеличение соотношения  $L : \text{Ag}^+$  усложняет структурный мотив и приводит к реализации 2D-слоев, например в  $[\text{Ag}_2(\text{Me}_4\text{Pyz})_3]\text{BF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , состоящих из сопряженных шестичленных циклов. При дальнейшем увеличении стехиометрии  $L : \text{Ag}^+$  до 2 : 1, в зависимости от конкретного L, образуются 1D-зигзагообразные цепочки, 2D-слои из сопряженных квадратных циклов и 3D-алмазоподобный каркас из 4-х переплетенных адамантаноподобных решеток, где  $L = \text{Me}_4\text{Pyz}$ ,  $2,3\text{-Et}_2\text{Pyz}$  и  $4,4'\text{-Bipy}$ , соответственно.

*Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов».*

### ДИКИСЛОРОДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ(IV), СУЩЕСТВУЮЩИЕ В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ

Панкратов Д.А., Киселев Ю.М.

*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия  
pankratov@radio.chem.msu.ru*

Взаимодействие таких сильных окислителей как озон с переходными металлами – комплексообразователями может протекать по двум механизмам. Первый – это окисление металло-комплексообразователя до высокой (высшей) степени окисления, с образованием соответствующего оксо- или гидроксо соединения - [1]. Второй – координация дикислородных группировок (образующихся в результате распада озона) комплексообразователем. Именно такой, альтернативный окислению, механизм реализуется в результате взаимодействия сильнощелочных растворов гексагидроксокомплексов платины(IV) с озоном. При этом состав образующихся комплексов определяется концентрацией щелочного раствора, используемого в качестве растворителя. Так, при концентрациях КОН от 0,5 до 4 М, образуются интенсивно окрашенные в синий цвет растворы [2], содержащие комплексы состава  $[\text{Pt}(\text{OH})_5(\text{O}_2)]^{2-}$  и  $[(\text{OH})_5\text{Pt}(\mu\text{-O}_2)\text{Pt}(\text{OH})_5]^{3-}$ , тогда как при концентрациях КОН от 5 до 20 М образуется только один биядерный двухмостиковый супероксокомплекс -  $[(\text{OH})_4\text{Pt}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O}_2)\text{Pt}(\text{OH})_4]^{2-}$ , придающий раствору розовую окраску [3].

Строение и свойства полученных супероксокомплексов платины(IV) подтверждены методами циклической вольтамперометрии [2, 3], ЭПР спектроскопии [3, 4], ИК-спектроскопии и спектроскопии КР [5], электронной спектроскопией [2, 3]. Из «синих» растворов выделен продукт, содержащий твердый супероксокомплекс платины(IV) [6]. Изучена кинетика разложения супероксокомплексов как в твердой фазе, так и в растворах. Неэмпирическими расчетами [7] на примере модельных кластеров рассмотрена возможная конформационная изомерия образующихся комплексов, установлена возможность стабилизации комплексов за счет внутримолекулярных водородных связей.

Рассмотрена возможность совместного соосаждения оксо-гидроксо соединений железа в необычных состояниях окисления с описанными супероксокомплексами платины(IV) в качестве матрицы [8].

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 09-03-01041, 10-03-01198)*

1. Yu.D. Perfiliev, E.M. Benko, D.A. Pankratov, V.K. Sharma, S.K. Dedushenko. *Inorg. Chem. Acta*, 2007, **360**, 2789-2791.
2. Ю.М. Киселев, Д.А. Панкратов, Н.А. Езерская, И.Н. Киселева, Л.А. Шундрин, М.П. Попович. *Ж. неорганической химии*, 1994, **39**, 1340-1345.
3. Ю.М. Киселев, Д.А. Панкратов, Л.А. Шундрин, И.Н. Киселева. *Ж. неорганической химии*, 1996, **41**, 2069-2072.
4. П.Н. Комозин, Д.А. Панкратов, Ю.М. Киселев. *Ж. неорганической химии*, 1999, **44**, 2050-2056.
5. Д.А. Панкратов, В.Б. Соколов, Ю.М. Киселев. *Ж. неорганической химии*, 2000, **45**, 1518-1524.
6. Д.А. Панкратов, П.Н. Комозин, Ю.М. Киселев. *Ж. неорганической химии*, 2000, **45**, 1694-1698.
7. Д.А. Панкратов, А.И. Дементьев, Ю.М. Киселев. *Ж. неорганической химии*, 2008, **53**, 289-295.
8. Д.А. Панкратов, Ю.М. Киселев. *Ж. неорганической химии*, 2009, **54**, 1521-1525.

## СИНТЕЗ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЕБРА(I) С ГЛИЦИНАТ-ИОНОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭТАНОЛА

Гессе Ж.Ф., Исаева В.А., Репкин Г.И., Шарнин В.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
oxt705@isuct.ru

В настоящей работе получены глицинатные комплексы серебра(I) в воде и водных растворах этанола, а также исследованы термодинамические характеристики их образования. В литературе достаточно хорошо изучена устойчивость глицинатных комплексов  $\text{Ag}^+$  в воде [1], в то время как результаты термодинамических исследований носят противоречивый характер [2, 3], а термодинамические данные для водно-органических растворителей ограничены единичными работами [2].

Константы устойчивости глицинатных комплексов серебра(I) определены потенциометрическим методом в области концентраций этанола 0.0÷0.5 мол. д.; изменения энтальпий образования глицинатов серебра(I) получены калориметрическим методом в области концентраций этанола 0.0÷0.3 мол. д. Измерения проводили при температуре 298K и ионной силе 0.1 ( $\text{NaClO}_4$ ).

Установлено, что добавление этанола к водным растворам приводит к упрочнению глицинатных комплексов серебра(I): в случае монолигандного комплекса устойчивость возрастает более, чем на порядок, а в случае бис-лигандного – более, чем на два порядка. Обнаружено, что для реакции комплексообразования  $\text{Ag}^+$  с глицинат-ионом в воде экзотермичность присоединения второго лиганда практически вдвое превышает эффект от координации первого, что противоречит общепринятым взглядам на термодинамику ступенчатого комплексообразования [4]. Вместе с тем, подобное соотношение  $\Delta_rH_1$  и  $\Delta_rH_2$  было обнаружено и при исследовании комплексов серебра(I) с аланинат-ионом в воде [2], с дипиридилем в водных растворах ацетона [5].

Выявлено, что вариация состава растворителя вода-этанол практически не влияет на экзотермичность процесса комплексообразования  $\text{Ag}^+$  с глицинат-ионом по обеим ступеням координации и не меняет аномального соотношения энтальпий.

Расчет энтропийного вклада реакции образования моноглицината серебра(I) по значениям изменения энтальпии и энергии Гиббса процесса показал, что уменьшение энергии Гиббса реакции, а соответственно и повышение устойчивости комплекса в водных растворах этанола происходит, в основном, за счет энтропийной составляющей.

Анализ полученных результатов в рамках сольватно-термодинамического подхода [6] показал, что для реакций комплексообразования серебра(I) с глицинат-ионом в водно-этанольном растворителе пересольватация лиганда играет определяющую роль в изменении устойчивости координационных соединений и термодинамических характеристик реакций комплексообразования.

1. T. Kiss, I. Sovago, A. Gergely. *Pure and Appl. Chem.*, 1991, **63**, 4, 597-638.
2. S. Ishiguro, H. Suzuki, M. Zama, A.K. Basak, H. Ohtaki. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1986, **59**, 8, 2599-2606.
3. S.P. Datta, A.K. Grzybowski. *J. Chem. Soc.*, 1959, 1091-1095.
4. Я. Бьеррум. Образование аминов металлов в водном растворе. Теория обратимых ступенчатых реакций. М.: ИЛ, 1967, 308 с.
5. В.Н. Марков, В.А. Шарнин, В.А. Шорманов, Г.А. Крестов, О.А. Исакова *Коорд. хим.*, 1991, **17**, 12, 1704-1707.
6. В.А. Шарнин. *Химия и хим. технология*, 2005, **48**, 7, 44-53.

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

Заузолкова Н.В.<sup>1</sup>, Сидоров А.А.<sup>1</sup>, Аполонская И.А.<sup>1</sup>, Федин М.В.<sup>2</sup>, Богомяков А.С.<sup>2</sup>, Минин В.В.<sup>1</sup>, Ротов А.В.<sup>1</sup>, Уголкина Е.А.<sup>1</sup>, Кискин М.А.<sup>1</sup>, Александров Г.Г.<sup>1</sup>, Лермонтов А.С.<sup>1</sup>, Новоторцев В.М.<sup>1</sup>, Еременко И.Л.<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск, Россия.

zauzolkovanv@rambler.ru

Для анионов 1,1-циклогександиуксусной кислоты ( $\text{H}_2\text{CHDA}$ ) типично формирование координационных полимеров, но нами найдены условия, в которых образуются полиядерные соединения островного строения [1].

Взаимодействие нитрата меди(II) и  $\text{K}_2\text{CHDA}$  в  $\text{EtOH}$  ведет к формированию полимерного комплекса  $\{[(\eta^1\text{-EtOH})_2\text{Cu}_2(\mu_4\text{-CHDA})_2]\cdot\text{EtOH}\}_n$  (**1**). Полимер образован сшитыми между собой биядерными тетракарбоксилатными металлофрагментами  $\{(\text{EtOH})_2\text{Cu}_2(\text{CHDA})_4\}$ , формирующими своеобразную

ленту. Введение в реакционную смесь  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{CHDA}$  пиридина приводит к образованию необычного гетероядерного калий-медного, комплекса  $[\text{K}_2(\eta^1\text{-H}_2\text{O})_6(\eta^1\text{-Py})_8\text{Cu}_{16}(\eta^1\text{-OH})_2(\mu_4\text{-CHDA})_{16}]\cdot\text{EtOH}\cdot\text{MeCN}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**2**). Медь-содержащий карбоксилатный фрагмент в соединении **2** образован восемью эквивалентными биядерными фрагментами,  $\{\text{Cu}_2(\text{Py})(\text{X})(\mu\text{-OOC}^-)_4\}$  ( $\text{X} = \text{H}_2\text{O}$  или  $\text{OH}$ ), каждый из которых, аналогично **1**, имеет структуру биядерного тетракарбоксилатного фрагмента, каждый дианион кислоты в котором за счет второй карбоксильной группы связан с четырьмя аналогичными биядерными фрагментами. Результатом такого связывания является макрополициклическая трехмерная система, подобная каркасу квадратной антипризмы. В полости антипризмы, открытой со стороны квадратных граней, входят два иона калия. По отношению к ионам калия шестнадцатиядерный дианион выступает в роли сложного металлосодержащего макрополициклического лиганда.

При действии 2,2'-дипиридила и пивалата лития на раствор триметилацетата меди(II) и тетрабутиламмонийной соли  $\text{H}_2\text{CHDA}$  выделен линейный комплекс  $[(\eta^2\text{-}2,2'\text{-bipy})_2\text{Cu}_3(\mu\text{-OOCMe}_3)_2(\mu_3, \eta^2\text{-CHDA})_2]\cdot 2\text{EtOH}$  (**3**), в котором металлоцентры связываются двумя  $\mu_3, \eta^2$ -анионами  $\text{CHDA}^{2-}$  и двумя  $\mu$ -пивалат-анионами. Каждый концевой атом металла координирует молекулу 2,2'-bipy. Действие на **3** триметилацетатом самария(III) приводит к образованию линейного тетраядерного соединения  $[(\eta^2\text{-}2,2'\text{-bipy})_2\text{Cu}_2\text{Sm}_2(\mu\text{-OOCMe}_3)_4(\mu, \eta^2\text{-OOCMe}_3)_2(\mu_3, \eta^2\text{-CHDA})_2]\cdot 2\text{MeCN}$  (**4**), где два центральных атома самария связываются между собой и с концевыми атомами меди(II) двумя  $\mu_3, \eta^2$ -дианионами  $\text{CHDA}^{2-}$  и триметилацетат-анионами. Окружение атомов меди достраивается атомами азота молекулы 2,2'-bipy.

Изучены особенности строения и магнитного поведения выделенных комплексов (по данным РСА, магнетохимии и ЭПР-спектроскопии).

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 11-03-00556, 11-03-00735), Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (грант НШ-3672.2010.3), Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК-14.740.11.0363) и Российской академии наук.*

1. Н.В. Заузолкова, М.Е. Никифорова, А.А.Сидоров, И.А. Аполонская, М.В. Федин, В.В. Минин, А.В. Ротов, Е.А. Уголкова, М.А. Кискин, Г.Г. Александров, В.М. Новоторцев, И.Л. Еременко. *Изв. АН, Сер. хим.*, 2010, **6**, 1161-1166.

## КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОРФИРИНОВ С ЭКРАНИРОВАННЫМ РЕАКЦИОННЫМ ЦЕНТРОМ

Пуховская С.Г., Голубчиков О.А.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*  
[puhovskaya@isuct.ru](mailto:puhovskaya@isuct.ru)

Исследование и моделирование процессов, протекающих в живых системах, стали возможными благодаря достигнутым в последние десятилетия грандиозным успехам в синтезе пространственно затрудненных порфиринов.

Пространственно затрудненные порфирины имеют в качестве периферических заместителей объемные фрагменты, способные эффективно экранировать координационный центр молекулы, что дает возможность предотвратить окисление центрального катиона металла и имитировать гидрофобное окружение металлокомплекса, характерное для большинства природных объектов. Известно, что наиболее эффективное экранирование реакционного центра достигается за счет введения перепоясывающих фрагментов недостаточной длины [1].

На основании анализа расчетных и спектральных данных (УФ, ИК-, и ЯМР спектроскопия) установлена структура двух серий порфиринов: «перепоясанных», у которых 5,15-фенильные кольца связаны через *орто*-положения алкильными мостиками переменной длины и «перекрытых», содержащих как алкильные, так и арильные фрагменты. Обнаружено, что недостаточная длина мостиковых групп приводит не только к изменению распределения эффективного заряда в координационном центре  $\text{H}_2\text{N}_4$  за счет электронных эффектов заместителей и его экранирования, но также имеет следствием нарушение плоской структуры ароматического лиганда.

Изучение кинетики реакций образования и диссоциации координационных соединений переходных металлов с порфиринами, имеющими экранированный реакционный центр, показало, что введение в структуру макроцикла мостиковых групп, связывающих диаметрально противоположные положения молекулы, оказывает неоднозначное влияние на скорость образования металлопорфиринов в растворителях различной природы и их диссоциацию в протондонорных средах. С одной стороны, при недостаточной длине связи порфириновый макроцикл деформируется, что влечет за собой рост основности третичных атомов азота. Это способствует как усилению взаимодействия с катионом металла в переходном состоянии, так и усилению донорно-акцепторных взаимодействий с растворителем кислот природы. С другой стороны, экранирование реакционного центра препятствует его специфической

сольватации молекулами растворителя и замедляет отрыв уходящих протонов. Таким образом, координационные свойства исследованных соединений определяются наложением всех этих факторов. При исследовании кислотной диссоциации катионных форм порфиринов с экранированным реакционным центром обнаружено, что сольватационные эффекты оказывают сильное влияние на кислотно-основные свойства исследованных порфиринов. Во всех случаях протонирование порфиринов сопровождается отрицательным изменением энтропии, что указывает на сильное упорядочение системы. Характер изменения  $\Delta H$  сложный и зависит от структуры порфиринов и степени их протонирования, что обусловлено различием степени сольватации нейтральных и протонированных форм.

1. S.G. Pukhovskaya, L.S. Guseva, O.A. Golubchikov, A.S. Semeikin. *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, 2008, **12**, 682.

## GREEN МЕТОДОЛОГИЯ СИНТЕЗА, КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ И ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА $\beta$ -АМИНОФОСФОРИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

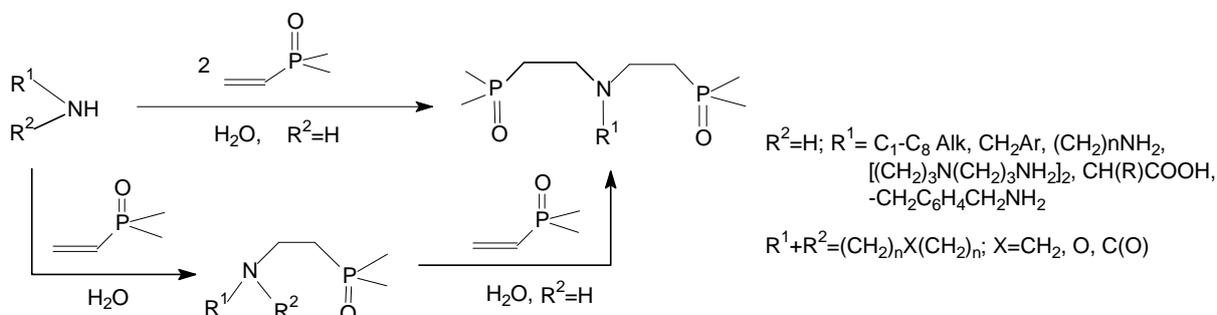
Матвеева Е.В.<sup>1</sup>, Туранов А.Н.<sup>2</sup>, Карандашев В.К.<sup>3</sup>, Одинец И.Л.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия,

<sup>2</sup>Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия

<sup>3</sup>Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Черноголовка, Россия, [odinets@ineos.ac.ru](mailto:odinets@ineos.ac.ru)

Синтетические  $\beta$ -аминофосфорильные соединения помимо широкого спектра биологической активности представляют интерес в качестве гемоллабильных лигандов, которые, наряду с другими функционализированными фосфорорганическими лигандами, могли бы найти применение для получения металлокомплексных катализаторов, селективных ионофоров и мембранных переносчиков, экстрагентов благородных, редкоземельных и трансураниевых элементов, и координационной среды для получения полупроводниковых наноматериалов. Тем не менее, число исследований в данной области весьма ограничено, что, по-видимому, связано с недостатками существующих синтетических методологий. Нами показано, что применение воды в качестве растворителя (без соразтворителя и катализатора) позволяет в мягких условиях осуществлять как моно-, так и дифосфонэтилирование разнородных аминов, включая аминокислоты, получая продукты с выходами близкими к количественным с применением только лиофильной сушки [1].



Полученные соединения образуют комплексы с  $f$ -элементами, Re(I), Re(VII), Ni(II) в нейтральных средах, состав и строение которых определяются соотношением исходных реагентов и природой заместителя при атоме азота. Соответствующие дифенилфосфиноксиды экстрагируют палладий и рений (в виде перрената) из кислых сред и РЗЭ из нейтральных растворов, при этом эффективность экстракции возрастает с увеличением числа фосфиноксидных групп в молекуле комплексообразователя. В случае монофосфиноксидов существенное влияние на этот фактор оказывает заместитель при атоме азота, тогда как для дифосфорилированных соединений оно пренебрежимо мало. Отметим, что гексафосфорилированное производное трис(2-аминоэтил)амин является наиболее эффективным экстрагентом рения из известных лигандов – lgD составляет 1.8 даже при  $[L] = 0,0002M$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-425.2010.3.

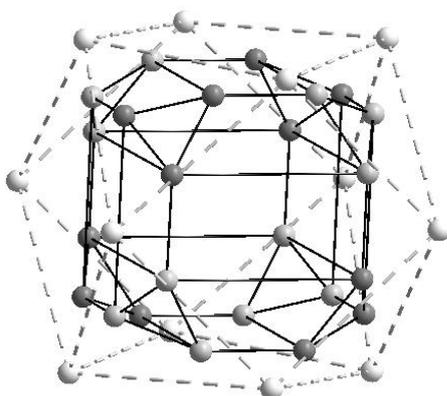
1. а) E.V. Matveeva, P.V. Petrovskii, I.L. Odinets, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, *49*, 6129; б) E.V. Matveeva, P.V. Petrovskii, Z.S. Klemenkova, N.A. Bondarenko, I.L. Odinets *C.R.Chimie*, **2010**, *13*, 864

## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВОГО ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА КОБАЛЬТА(II) С ДИМЕТИЛМАЛОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Зорина Е.Н., Кискин М.А., Лермонтов А.С., Александров Г.Г., Сидоров А.А., Еременко И.Л.  
 Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Москва, Россия  
 kamphor@mail.ru

При взаимодействии пивалата кобальта  $\text{Co}(\text{piv})_2$  с калиевой солью диметилмалоновой кислоты  $\text{K}_2\text{DMM}$  был выделен полимерный комплекс состава  $[\text{K}_8\text{Co}_{36}(\text{OH})_{20}(\text{DMM})_{30}] \cdot 58\text{H}_2\text{O}$ .

Комплекс представляет 3D-полимер, элементарное звено полимера состоит из 36 атомов кобальта и 8 атомов калия, связанных друг с другом дианионами диметилмалоновой кислоты и гидроксомостиками. Каждое звено связано с восемью другими звеньями через ионы калия, координирующиеся через атомы кислорода диметилмалоновой кислоты.



В металлоостове комплекса можно выделить «внешние» и «внутренние» атомы кобальта. «Внешние» атомы кобальта расположены в вершинах искажённого кубооктаэдра, а внутренние атомы лежат в плоскостях параллельных треугольным граням кубооктаэдра и находятся в вершинах искаженного ромбокубооктаэдра.

Координационное окружение каждого атома кобальта сформировано хелатным дианионом диметилмалоновой кислоты, достраиваясь до октаэдрического кислородами других дианионов, гидроксо-мостиками и молекулами воды. В состав комплекса входит  $\mu_4$ -мостиковый дианион кислоты, что очень необычно для типичного хелатирующего лиганда [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 11-03-00556, 11-03-00735), Совета по грантам при

Президенте Российской Федерации (грант НШ-3672.2010.3), Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК-14.740.11.0363) и Российской академии наук.

1. Y. Rodriguez-Martin, M. Hernandez-Molina, F.S. Delgado, J. Passan, C. Ruiz-Perez, J. Sanchiz, F. Lloret, M. Julve. *CrystEngComm*, 2002, **4**, 522-535.

## ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВЕНАДЦАТИДЕРНЫХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ

Гайфулин Я.М., Тарасенко М.С., Смоленцев А.И., Миронов Ю.В., Федоров В.Е.  
 Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия  
 jacob.gai@gmail.com

В 2005 г. были получены кластерные комплексы, содержащие анионы  $[\text{Re}_{12}(\mu_6\text{-C})(\mu_2\text{-S})_3(\mu_2\text{-S})_{14}(\text{CN})_6]^{8-6}$  [1]. Кластерное ядро таких комплексов представляет собой два октаэдра  $\text{Re}_6$ , соединенных друг с другом тремя  $\mu_2\text{-S}$  мостиковыми лигандами и одним  $\mu_6\text{-C}$  лигандом, включенным в призму  $\text{Re}_6\text{C}$ . Такой оригинальный тип кластерного ядра является первым примером в кластерной химии рения.

Кластерный анион  $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6]^{8-}$  в водных растворах нестабилен и в присутствии кислорода быстро окисляется до устойчивой шестизарядной формы. Поэтому на данном этапе исследований основное внимание было уделено изучению химических свойств аниона  $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6]^{6-}$  и продуктов его модификации. Оказалось, что помимо общих для кластерных цианоккомплексов рения химических свойств (образование соединений с катионами переходных металлов [2], замена терминальных лигандов [3]), данный кластерный комплекс проявляет ряд уникальных свойств.

Взаимодействие раствора соли  $\text{K}_6[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$  со щелочным раствором перекиси водорода приводит к последовательному двухстадийному окислению  $\mu_2\text{-S}$  лигандов, что сопровождается изменением цвета раствора. В процессе исследования реакции выяснилось, что вторая ступень превращения происходит под действием ультрафиолета. После выделения продуктов реакции получены соли двух модифицированных кластерных анионов, содержащих лиганды  $\mu_2\text{-(SO}_2\text{)}$  и  $\mu_2\text{-(SO}_3\text{)}$ . Их кристаллическая структура исследована на монокристаллах солей с катионами  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$  и  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ . Все соединения охарактеризованы набором физико-химических методов.

Плавление  $\text{K}_6[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6]$  с КОН при температуре  $300^\circ\text{C}$  приводит к образованию гидроксокомплекса состава  $\text{K}_6[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{OH})_6]$ . Взаимодействием водного раствора этого соединения с 10% раствором серной кислоты при комнатной температуре получен нейтральный аквакомплекс  $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{H}_2\text{O})_6]4\text{H}_2\text{O}$ ,

который при нагревании теряет все молекулы воды, превращаясь в соединение состава  $\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}$ . Это вещество также может быть получено обработкой соединения  $\text{K}_6[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6]$  бромом при  $150^\circ\text{C}$  в запаянной ампуле. Оно нерастворимо ни в одном из доступных растворителей, однако охотно реагирует с водным раствором/расплавом  $\text{KOH}$  или  $\text{KCN}$ , превращаясь в исходные кластерные соли.

*Работа поддержана грантом РФФИ 10-03-01040.*

1. Yuri V. Mironov, Nikolai G. Naumov, Svetlana G. Kozlova, Sung-Jin Kim and Vladimir E. Fedorov. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 6867–6871.
2. Миронов, Ю. В., Наумов, Н. Г., Kim, S.-J., Федоров, В. Е. *Коорд. хим.*, 2007, **33**, 289-295.
3. Yuri V. Mironov, Svetlana G. Kozlova, Sung-Jin Kim, William S. Sheldrick, Vladimir E. Fedorov. *Polyhedron*. 2010, V. **29**, 3283-3286.

## ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ МОНО- И БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНОВЫХ И ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С КАРБОТИОАМИДАМИ

Орысык С.И., Бонь В.В., Пехньо В.И., Волков С.В.

*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев*  
[orysyk@ionc.kiev.ua](mailto:orysyk@ionc.kiev.ua)

Изучено комплексообразование аллил-, фенил-, морфолинил- и пиридинилсодержащих карботиоамидов с ионами  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ , представляющих интерес в качестве возможных потенциальных фармпрепаратов и пестицидов [1-3].

Установлены условия синтеза моно-, би-, полиядерных, димерных и 1D полимерных комплексов (рис.1), влияние природы карботиоамидов на формирование хелатных металлоциклов с разной формой координации лигандов. Состав и строение комплексов установлены спектральными методами ИК, ЭСП, РФС, ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  (COSY, NOESY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ) и РСА. Показано, что модификация производных карботиоамидов путем введения различных донорных центров, не только увеличивает дентатность лиганда, но и обуславливает возможность перехода его в другую таутомерную/изомерную форму или способствует внутримолекулярной циклизации [2]. Вместе с тем, уменьшение количества функциональных групп карботиоамидов, содержащих аллильный фрагмент, обуславливает возможность образования  $\pi$ -комплексов. Методом РСА установлено кристаллизацию тиоуреатного комплекса  $\text{Pd}(\text{II})$  одновременно в двух полиморфных модификациях (моноклинной и триклинной) с образованием искаженного октаэдра 4+2 и квадратной пирамиды 4+1, отличающихся характером межмолекулярных взаимодействий [3], рис. 2.

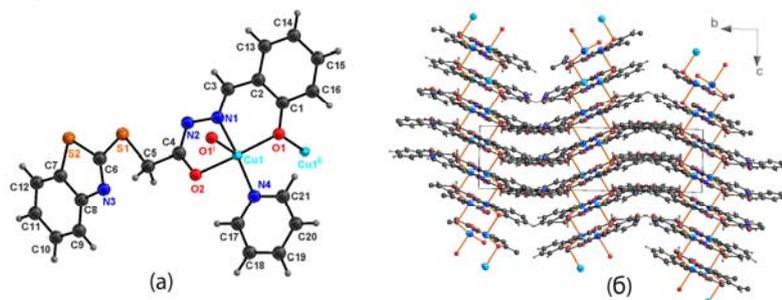


Рис.1. 1D полимерный комплекс меди(II): а – общий вид мономерной единицы комплекса, б – упаковка, содержащая 1D полимерные цепи (Cu-O-Cu).

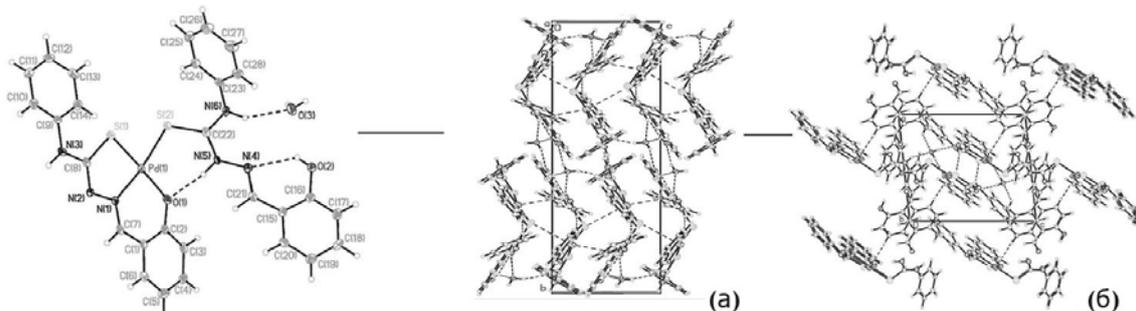


Рис.2. Полиморфные модификации комплекса  $\text{Pd}(\text{II})$ : а – моноклинная; б – триклинная.

1. V.V. Bon, S.I. Orysyk, V.I. Pekhnyo. *Acta Crystallographica*, 2010, **E66**, m676.
2. В.В. Бонь, С.И. Орысык, В.И. Пехньо. *Ж. коорд. химии*, 2011, **37**, С.151-154.
3. V.V. Bon, S.I. Orysyk, V.I. Pekhnyo, S.V. Volkov. *Journal of Molecular Structure*, 2010, **984**, 15-22.

**РЕГИОСЕЛЕКТИВНЫЙ ХАРАКТЕР РЕАКЦИИ ТИОЦИАНИРОВАНИЯ**  
 **$[B_{12}H_{11}OC(O)CH_3]^{2-}$ ,  $[B_{12}H_{11}OH]^{2-}$  и  $[B_{12}H_{11}I]^{2-}$**

Огарков А.И., Чернявский А.С., Солнцев К.А.

Учреждение Российской академии наук

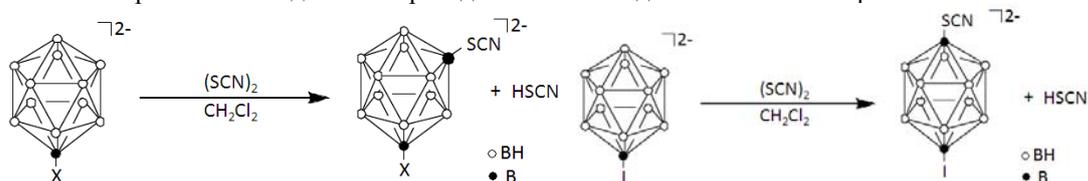
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

ogarkov\_al@rambler.ru

Кластерный анион бора  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ , являясь типичным представителем пространственно-ароматических неорганических систем, вступает в реакцию электрофильного замещения с диороданом [1]. Представлялось интересным изучить реакционную способность монозамещенных производных  $[B_{12}H_{11}X]^{2-}$ , где X = OC(O)CH<sub>3</sub>, OH, I, в реакции тиоцианирования.

Показано, что в рассматриваемой реакции заместители оказывают электрооакцепторное действие и уменьшают реакционную способность монозамещенных анионов  $[B_{12}H_{11}X]^{2-}$ .

Реакции введения группы  $-S-C\equiv N$  носят региоселективный характер. В случае взаимодействия анионов  $[B_{12}H_{11}OC(O)CH_3]^{2-}$ ,  $[B_{12}H_{11}OH]^{2-}$  с диороданом в среде дихлорметана образуются *meta*-изомеры  $1,7-[B_{12}H_{10}(OC(O)CH_3)(SCN)]^{2-}$ ,  $1,7-[B_{12}H_{10}(OH)(SCN)]^{2-}$ , соответственно. В случае реакции тиоцианирования  $[B_{12}H_{11}I]^{2-}$  установлено образование *para*-изомера –  $1,12-[B_{12}H_{10}I(SCN)]^{2-}$ . Идентификация изомерного состава синтезированных соединений проведена на основе данных ЯМР-спектроскопии.



Образование *para*-изомера связано с положительным мезомерным эффектом неподеленной электронной пары атома йода, обеспечивающей электронодонорное взаимодействие по  $\pi$ -типу с низшей свободной молекулярной орбиталью борного кластера, причем влияние мезомерного эффекта заместителя в стабилизацию переходного состояния реакции тиоцианирования превышает индуктивное влияние заместителя.

По данным ИК-спектроскопии валентные колебания связи B–H слабо меняют положение своего максимума при проведении реакции тиоцианирования ( $\sim 2500$  см<sup>-1</sup>). Полосы поглощения групп C=O, C–O заместителя  $-OC(O)CH_3$  практически не меняют положения своих максимумов по сравнению с полосами поглощения этих групп в уксусной кислоте, что свидетельствует об отсутствии электронных изменений в заместителе. Другая картина наблюдается с заместителем  $-S-C\equiv N$ : полоса  $\nu(C\equiv N)$  смещается на высокочастотную область в силу электронного взаимодействия атомных орбиталей заместителя с орбиталями борного ядра молекулы.

1. Sivaev I.B., Katser S.B., Solntsev K.A., Kuznetsov N.T. *Rus. J. Inorg. Chem.*, 1995, **40**, 779.

**ГЕОМЕТРИЯ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ГОМО- И**  
**ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАФТОАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА**

Гольдберг А.Е., Кискин М.А., Козюхин С.А., Сидоров А.А., Еременко И.Л.

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

skvorann@mail.ru

Одна из причин интереса к соединениям  $d^{10}$  элементов с ароматическими лигандами, а также к гетерометаллическим комплексам этих элементов с ионами лантанидов, связана с их геометрическими особенностями и фотолюминесцентными характеристиками. В случае комплексов  $d^{10}$  металлов испускание обусловлено люминесценцией самого лиганда, жестко связанного ионом металла [1], в гетерометаллических соединениях – сенсibilизированной люминесценцией иона редкоземельного элемента [2].

В данной работе были получены новые трех- и биядерные  $\beta$ -нафтоатные комплексы  $Zn^{II}$  с N-донорными моно- и бидентатными лигандами: 2,3-лутидином (lut), 1,10-фенантролином (phen), 5,5'-ди-*трет*-бутил-2,2'-бипиридиллом (dtb-bpy) –  $[(lut)_2Zn_3(OOCR)_2(\mu_2-OOCR)_4]$  (1),  $[(phen)_2Zn_3(OOCR)_6]$  (2),  $[Zn_2(OOCR)_4(phen)_2]$  (3) и  $[(dtb-bpy)_2Zn_3(OOCR)_6]$  (4) ( $^1RCOO^-$  – анион  $\beta$ -нафтоатной кислоты,  $C_{10}H_7COOH$ ) [3,4].

Молекулы комплексов **1**, **2** и **4** линейны и в кристалле упорядочиваются за счет взаимно компланарного расположения ароматических фрагментов и их стекнинг взаимодействий. В комплексе **3** в результате  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий наблюдается формирование одномерной супрамолекулярной структуры.

Спектр испускания люминесценции соединения **3** представляет собой суперпозицию трех полос, обусловленных  $\pi^* \rightarrow \pi$  переходами 1,10-фенантролина, с максимумами при 368, 389 и 403 нм. За счет комплексообразования наблюдается незначительный bathochromный сдвиг по сравнению со спектром лиганда.

Так же были разработаны методики синтеза ряда  $\alpha$ -нафтоатных гетерометаллических комплексов Zn–Eu и Zn–Tb: [(2,2'-bpy)<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>Eu<sub>2</sub>(OOCR<sup>2</sup>)<sub>10</sub>] (**5**, <sup>2</sup>R<sup>2</sup>COO<sup>-</sup> - анион  $\alpha$ -нафтоиной кислоты), [(phen)<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>Eu<sub>2</sub>(OOCR<sup>2</sup>)<sub>8</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**6**), [(2,2'-bpy)<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>(OOCR<sup>2</sup>)<sub>8</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**7**), молекулы которых имеют симметричное строение, а в кристаллической упаковке также наблюдаются стекнинг взаимодействия ароматических фрагментов.

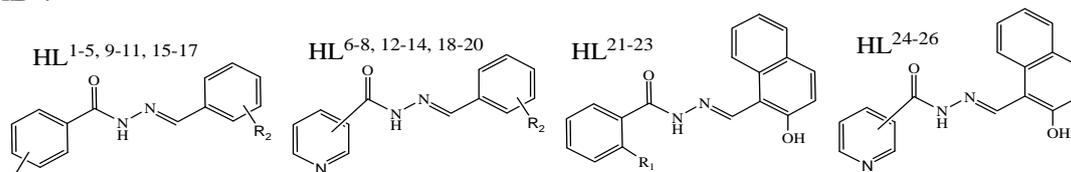
В спектре испускания комплекса **5** присутствуют две интенсивные полосы, соответствующие переходам иона европия <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> (610-630 нм), <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>4</sub> (690-700 нм) и обуславливающие яркую красную эмиссию. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 11-03-90435), Совета по грантам при Президенте РФ (гранты МК-1185.2011.3, НШ-3672.2010.3), Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК-16.740.11.0161) и Президиума РАН.

1. S. Wang. *Coord. Chem. Rev.*, 2001, **215**, 79-98.
2. Y.-X. Chi, S.-Y. Niu, J. Jin. *Inorg. Chim. Act.*, 2009, **362**, 3821–3828.
3. А.Е. Гольдберг, М.А. Кискин, А.А. Сидоров, И.Л. Еременко. *Изв. АН, Сер. Хим.*, 2011, в печати.
4. А.Е. Гольдберг, М.А. Кискин, С.А. Козюхин, А.А. Сидоров, И.Л. Еременко. *Изв. АН, Сер. Хим.*, 2011, в печати.

## УПРАВЛЯЕМЫЙ СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ПРОДУКТОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ТЕТРАХЛОРИДОВ ГЕРМАНИЯ И ОЛОВА С ПОЛИДЕНТАТНЫМИ ГИДРАЗОНАМИ

Сейфуллина И.И.<sup>1</sup>, Шматкова Н.В.<sup>1</sup>, Старикова З.А.<sup>2</sup>, Корлюков А.А.<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>Одесский национальный университет им. И.И.Мечникова, Одесса, Украина  
<sup>2</sup>ИНЭОС, РАН, Москва, Россия  
[nshmatkova@ukr.net](mailto:nshmatkova@ukr.net)

Интерес к комплексообразованию GeCl<sub>4</sub> и SnCl<sub>4</sub> обусловлен особенностями их поведения в органических растворителях различной природы и возможностью развития на их примере стереохимических представлений в области координационной химии р-элементов с ароил- и пиридиноилгидразонами ароматических альдегидов с различными заместителями в гидразидном или в альдегидном фрагментах HL<sup>1</sup>-HL<sup>30</sup>:



**HL<sup>1</sup>**: R<sup>2</sup>=H, R<sup>1</sup>=H; **HL<sup>2</sup>**: R<sup>1</sup>=2-OH; **HL<sup>3</sup>**: R<sup>1</sup>=2-NH<sub>2</sub>; **HL<sup>4</sup>**: R<sup>1</sup>=3-NH<sub>2</sub>; **HL<sup>5</sup>**: R<sup>1</sup>=4-NH<sub>2</sub>; **HL<sup>6-8</sup>**: 2-N, 3-N, 4-N; **HL<sup>9</sup>**: R<sup>2</sup>=4-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, R<sup>1</sup>=H; **HL<sup>10</sup>**: R<sup>1</sup>=2-OH; **HL<sup>11</sup>**: R<sup>1</sup>=2-NH<sub>2</sub>; **HL<sup>12-14</sup>**: 2-N, 3-N, 4-N; **H<sub>2</sub>L<sup>15</sup>**: R<sup>2</sup>=2-OH, R<sup>1</sup>=H; **H<sub>2</sub>L<sup>16</sup>**: R<sup>1</sup>=2-OH; **H<sub>2</sub>L<sup>17</sup>**: R<sup>1</sup>=2-NH<sub>2</sub>; **H<sub>2</sub>L<sup>18-20</sup>**: 2-N, 3-N, 4-N; **H<sub>2</sub>L<sup>21-23</sup>**: R<sup>1</sup>=H; R<sup>1</sup>=2-OH; R<sup>1</sup>=2-NH<sub>2</sub> соответственно; **H<sub>2</sub>L<sup>24-26</sup>**: 2-N, 3-N, 4-N.

Установлено, что сольволиз GeCl<sub>4</sub> в метаноле и ацетонитриле препятствует комплексообразованию с HL<sup>1-14</sup>, а SnCl<sub>4</sub> в ацетонитриле образует с HL<sup>2-14</sup> комплексы двух типов: с HL<sup>2</sup> – [SnCl<sub>4</sub>(HL)](**I**), а с HL<sup>3-14</sup> – [SnCl<sub>4</sub>(L·H)](**II**) с координационным узлом SnCl<sub>4</sub>ON, но с различной формой лиганда: амидной (тип **I**, O<sub>(C=O)</sub>-N<sub>(CH=N)</sub>-координация, с OH-группой в гидразидном фрагменте) и имидной (тип **II**, O<sub>(C=O)</sub>-N<sub>(CH=N)</sub>-координация, с азотсодержащим заместителем независимо от фрагмента). В последнем случае происходит протонирование вакантного атома азота, заряд которого компенсирует отрицательный на координационном узле олова. Это редкий случай координации положительно заряженной частицы.

Комплексообразование с GeCl<sub>4</sub> становится возможным при введении OH-группы в альдегидный фрагмент молекулы гидразонов (H<sub>2</sub>L<sup>15-17</sup>, H<sub>2</sub>L<sup>21-23</sup>) – образуются комплексы типа [Ge(L)<sub>2</sub>](**III**) с O<sub>(C=O)</sub>-N<sub>(CH=N)</sub>-O(Ph)-координацией имидной формы L<sup>2-</sup>, а с оловом – [SnCl<sub>3</sub>(HL)](**IV**) и O<sub>(C=O)</sub>-N<sub>(CH=N)</sub>-O(Ph)-координацией амидной формы HL<sup>-</sup>. Гидразидная OH-группа как и в комплексах типов **I**, **II** не участвует в координации. При введении NH<sub>2</sub>- (H<sub>2</sub>L<sup>17</sup>, <sup>23</sup>) происходит её протонирование, что сопровождается

изменением формы лиганда на имидную –  $[\text{SnCl}_3(\text{L}^{17, 23}\cdot\text{H})](\text{V})$  (заряд компенсируется аналогично комплексам типа **II**). В  $[\text{Ge}(\text{L}^{17,23}\cdot\text{HCl})_2](\text{VI})$   $\text{NH}_2$ - также протонируется, но ее (+) заряд нейтрализуют  $\text{Cl}^-$  с  $\text{H}_2\text{L}^{18}\text{-H}_2\text{L}^{20}$  в метаноле образуются комплексы одного типа (**V**) –  $[\text{SnCl}_3(\text{L}\cdot\text{H})]$ , а с германием разных –  $[\text{Ge}(\text{L}\cdot\text{HCl})_2](\text{VI})$  и  $[\text{GeCl}_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{L}\cdot\text{HCl})](\text{VII})$ . При замене  $\text{CH}_3\text{OH}$  на  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и с  $\text{H}_2\text{L}^{24-26}$  независимо от растворителя образуются комплексы типа (**VI**). В метаноле с  $\text{H}_2\text{L}^{24-26}$  образуются комплексы подобные рассмотренным выше – (**V**), а в смеси  $\text{CH}_3\text{CN} : \text{CH}_3\text{OH}$  – ониеовое соединение гексахлоростанатной кислоты  $[\text{H}_2\text{L}\cdot\text{H}]_2[\text{SnCl}_6]$ .

Структурно охарактеризованы 6 координационных соединений германия и 14 олова, которые представляют собой супрамолекулярные ансамбли различных типов, образующихся как за счёт водородных связей, так и типа «гость-хозяин» без специфических контактов.

## СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С МЕЗО-(5,15- ДИЭТОКСИФОСФОРИЛ -10,20- ДИФЕНИЛ)ПОРФИРИНОМ

Синельщикова А.А., Енакиева Ю.Ю., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю.

Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии  
имени А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН), Москва, Россия  
asinshchikova@gmail.com

Использование различных функциональных групп в качестве заместителей в молекуле порфирина позволяет создавать координационные полимеры в условиях самосборки. Введение фосфорильных групп в молекулу порфирина привлекает особое внимание, поскольку они склонны к образованию прочных водородных и координационных связей. Ранее нами был разработан подход к синтезу мезо-(5,15-диэтоксифосфорил-10,20-дифенил)порфирина и получен его комплекс с цинком [1]. Было показано, что порфирилат цинка в процессе самосборки формирует 2D координационный полимер за счет образования связи  $\text{P}=\text{O}\dots\text{Zn}$  между соседними порфириновыми молекулами.

В данной работе нами получены комплексы меди(II), никеля(II) и кадмия(II) с мезо-(5,15-диэтоксифосфорил-10,20-дифенил)порфирином. Реакцию проводили между свободным порфирином и соответствующими ацетатами металлов (Схема 1). Порфирилаты меди(II) и кадмия(II) получены с высокими выходами при комнатной температуре в смеси  $\text{CHCl}_3\text{-MeOH}$ . Порфирилат никеля(II) удалось получить лишь при кипячении порфирина и ацетата никеля(II) в высококипящем растворителе – 1,2-дихлорбензоле (ДХБ). Порфирилат никеля(II) также был получен в аналогичных условиях при использовании ацетилацетоната никеля(II) вместо ацетата, при этом комплексообразование происходило количественно сразу после закипания реакционной массы.

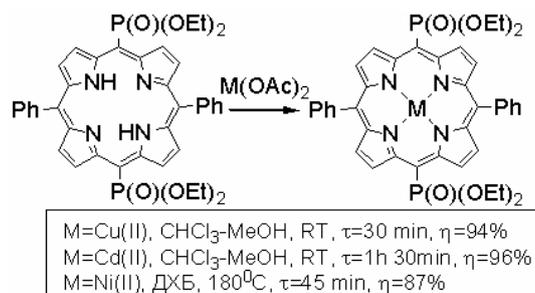


Схема 1 Синтез комплексов переходных металлов с мезо-(5,15-диэтоксифосфорил -10,20-дифенил)порфирином

Все полученные соединения охарактеризованы набором физико-химических методов – ЭСП, MALDI-TOF масс-спектрометрией,  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  ЯМР-спектроскопией. Таким образом, было установлено влияние природы переходного металла на условия получения комплексов с мезо-(5,15-диэтоксифосфорил-10,20-дифенил)порфирином.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 07-03-92212, программ РАН и правительства Бургундии (проект ARCUS).

1. Y.Y. Enakieva, A.G. Bessmertnykh, Y.G. Gorbunova, C. Stern., Y. Rousselin., A.Y. Tsivadze, R. Guillard . *Org. Lett.*, 2009, **11**, 3842-3845.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ 3D-КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ ОКСОВАНАДИЯ(IV) С ИОНАМИ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Бажина Е.С., Никифорова М.Е., Александров Г.Г., Минин В.В., Ефимов Н.Н., Сидоров А.А., Еременко И.Л.  
*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Российская академия наук,  
 119991, ГСП-1, Ленинский проспект, д. 31, Москва, Россия*  
[sidorov@igic.ras.ru](mailto:sidorov@igic.ras.ru)

В данной работе изучено формирование новых каркасных полимерных гетерометаллических комплексов оксованадия(IV) с ионами бария и стронция, связанных мостиковыми анионами циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты. Соединения охарактеризованы методами рентгеноструктурного анализа, ИК- и ЭПР-спектроскопии. Найдено, что из водного раствора, содержащего бариевую или стронциевую соль циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты и сульфат ванадила(IV), кристаллизуются соединения состава  $\{[(\text{H}_2\text{O})_8\text{Ba}_2(\text{VO})_2(\text{Cpdc})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**1**) и  $\{[(\text{H}_2\text{O})_6\text{Sr}(\text{VO})(\text{Cpdc})_2]\}_n$  (**2**) соответственно. Комплексы **1** и **2** представляют собой координационные 3D-полимеры, особенностью которых является наличие в их составе мономерных бис-хелатных металлофрагментов с атомом ванадия(IV), находящемся в искажённом октаэдрическом окружении четырех атомов кислорода двух хелатно связанных циклопропан-1,1-дикарбоксилатных дианионов, одного атома кислорода молекулы воды и ванадильного атома кислорода. Оба полимера состоят из «слоёв», в плоскости которых находятся зигзагообразные цепи ионов Ba или Sr, связанных между собой атомами кислорода мостиковых молекул воды. Связь цепей в слое, а также слоёв в единую каркасную структуру происходит за счёт атомов кислорода карбоксильных групп циклопропан-1,1-карбоксилатных дианионов ванадильных фрагментов. Кристаллические упаковки полученных нами соединений различаются способом связывания мономерных ванадильных фрагментов друг с другом посредством ионов щелочноземельных металлов. В случае соединения **1** гетероатомы соединяются между собой за счёт атомов кислорода обоих карбоксилатных дианионов бис-хелатного ванадильного фрагмента, а в случае соединения **2** – только одного.

Спектры ЭПР поликристаллических образцов полимеров **1** и **2** представляют собой одиночную уширенную линию с плохо разрешённой сверхтонкой структурой (СТС). На второй производной спектров наблюдаются компоненты СТС от магнитного взаимодействия спина неспаренного электрона с ядерным спином ванадия ( $I = 7/2$ ). Отсутствие характерных для димеров ванадия переходов при низкой температуре, в том числе перехода в «половинном» магнитном поле (175 мТл), свидетельствует об отсутствующем или очень слабом обменном взаимодействии между атомами ванадия.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-03-00735-а), целевой программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН «Химия и физико-химия супрамолекулярных систем и атомных кластеров» и Президиума РАН «Направленный синтез неорганических веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе», фонда Президента РФ (Программа поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (НШ-3672.2010.3)) и Министерства науки и образования (государственный контракт № 14.740.11.0363).*

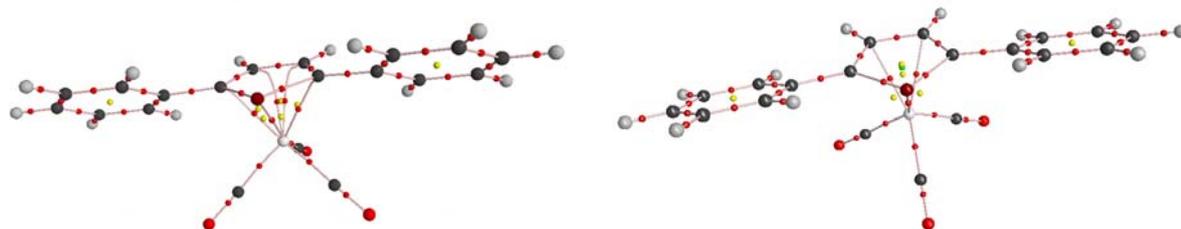
## ОСОБЕННОСТИ М- $\pi$ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ПРОИЗВОДНЫХ 2,5-ДИФЕНИЛФОСФАЦИМАНТРЕНА

Долгушин Ф.М., Смольяков А.Ф., Антипин М.Ю.  
*Институт элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия*  
[fedyay@xray.ineos.ac.ru](mailto:fedyay@xray.ineos.ac.ru)

Особенная и чрезвычайно широкая область координационных соединений металлов представлена  $\pi$ -комплексами – соединениями, в которых центральный атом образует многоцентровые связи с лигандами. Распространенный подход для описания  $\pi$ -взаимодействия основан на применении теории молекулярных орбиталей и подразумевает обобщение d-орбиталей металла с делокализованными  $\pi$ -орбиталями лигандов. Альтернативное описание химического взаимодействия, основанное на топологическом анализе функции распределения электронной плотности  $\rho(r)$  в рамках квантовой теории Р.Бейдера «Атомы в молекулах», активно развивается в последнее время и особенно в применении к комплексным соединениям металлов. Важным преимуществом данного подхода является возможность экспериментального измерения функции распределения электронной плотности.

В докладе будут проанализированы имеющиеся в литературе данные об особенностях распределения электронной плотности в комплексах с алкеновыми и алкиновыми  $\pi$ -лигандами, циклическими ароматическими  $\pi$ -лигандами (циклопентадиенил, бензол), а также представлены результаты наших исследований на примере производных фосфацимантрена,  $(\text{CO})_3\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_2\text{Ph}_2\text{P})$  (**1**) и  $[(\eta^4\text{-$

$C_4H_2Ph_2P(O)H)Mn(CO)_3]^+ [NH_2Et_2]^+$  (2), отличающихся строением и координацией гетероцикла. Основное внимание уделено особенностям электронного распределения в области взаимодействия М-π лиганд в зависимости от взаимной ориентации  $Mn(CO)_3$  группы и гетероциклического фрагмента. Показано, что поворот  $Mn(CO)_3$  группы приводит к кардинальным изменениям топологических характеристик взаимодействия металла с гетероциклическим фрагментом ( $\eta^5 \rightarrow \eta^3$  перегруппировка) с существенным вкладом аллил-олефиновой формы строения гетероцикла. Изменение топологии согласуется с изменением геометрических параметров взаимодействия металл-лиганд, зарядов и энергий индивидуальных атомов. Одинаковые закономерности происходящих изменений в топологических характеристиках для  $\eta^5$  (1) и  $\eta^4$  (2) производных фосфацимантрена позволяют нам говорить об общих свойствах химического связывания в полусэндвичевых комплексах с π-диеновым лигандом. Показано, что атом фосфора и углеродная часть гетероцикла оказывают противоположное влияние на предпочтительность ориентации карбонильных групп, что проявляется в низкой величине барьера поворота  $Mn(CO)_3$  фрагмента в производных фосфацимантрена.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 10-03-00505).

## СТРУКТУРА И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛЯДЕРНЫХ ПИВАЛАТОВ 3d-МЕТАЛЛОВ

Колотилов С.В.,<sup>1</sup> Полунин Р.А.,<sup>1</sup> Дорофеева В.Н.,<sup>1</sup> Кискин М.А.,<sup>2</sup> Еременко И.Л.,<sup>2</sup>  
Новоторцев В.М.,<sup>2</sup> Павлищук В.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физической химии им. Л.В.Писаржевского НАН Украины, Киев, Украина,

<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Российская Федерация  
svk001@mail.ru

Интерес к пористым координационным полимерам (ПКП) обусловлен возможностью их применения для создания сорбентов, магнитных материалов, катализаторов и др. Особый интерес вызывают соединения, сочетающие разные физические свойства, например, нетривиальные магнитные свойства и способность сорбировать определённые субстраты. В то же время сборка пористых координационных полимеров на основе полядерных комплексов с сохранением строения и топологии таких "строительных блоков" представляет нетривиальную задачу. В частности, ацетатные и бензоатные комплексы при попытке получения ПКП на их основе претерпевают перестройки с изменением ядерности [1,2]. Использование же пивалатных комплексов позволяет достигать формирования ПКП с сохранением полядерного остова прекурсора [3].

В докладе представлены результаты исследования координационных полимеров и дискретных комплексов, полученных путем "сшивки" трёхъядерных пивалатов  $Fe_2MO(Piv)_6$  ( $M = Co^{2+}, Ni^{2+}$ ), биядерного комплекса  $Cu_2(Piv)_4$  и моноядерных частиц  $Co(Piv)_2$ ,  $Ni(Piv)_2$  бипиридиновыми лигандами – 4,4'-бипиридином, *транс*- и *цис*- 1,2-бис(4-пиридил)этиленом, 1,2-бис(4-пиридил)этаном, 1,3-бис(4-пиридил)пропаном и др., а также трипиридиновыми лигандами – трис-(4-пиридил)триазином и его аналогами. Показано влияние топологии лиганда на строение образующихся полимерных соединений, в частности установлены условия формирования 2D и 1D координационных полимеров, дискретных 24-ядерных комплексов при использовании рядов подобных лигандов, отличающихся некоторыми структурными элементами. Найдено, что объём пор в некоторых ПКП может существенно меняться (до 40 %) при изменении температуры в интервале от 120 до 296 К или природы сольватных молекул в порах. Установлено, что увеличение длины мостиковых лигандов не всегда приводит к повышению сорбционной ёмкости ПКП, что может быть связано с конформационной лабильностью их кристаллических решеток. Показано различие в адсорбции гидрофобных и гидрофильных субстратов полученными пористыми координационными полимерами.

Работа частично поддержана совместным проектом НАН Украины и РФФИ № 7/2Р.

1. Р. А. Полунин, С. В. Колотилов, М. А. Кискин, К. С. Гавриленко, Л. Уаб, И. Л. Еременко, В. М. Новоторцев, В. В. Павлищук. *Известия Академии Наук, серия химическая*, 2010, № 6, 1192–1198.

2. A. S. Lytvynenko, S. V. Kolotilov, O. Cador, K. S. Gavrilenko, S. Golhen, L. Ouahab, V. V. Pavlishchuk. *Dalton Trans.*, 2009, 3503–3509.
3. R. A. Polunin, S. V. Kolotilov, M. A. Kiskin, O. Cador, E. A. Mikhalyova, A. S. Lytvynenko, S. Golhen, L. Ouahab, V. I. Ovcharenko, I. L. Eremenko, V. M. Novotortsev, V. V. Pavlishchuk. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010, 5055–5057.

### СИНТЕЗ ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ КЛАСТЕРОВ НА ОСНОВЕ РЕНИЙ-ВИНИЛИДЕНОВЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ БЛОКОВ

Чудин О.С.<sup>1</sup>, Верпекин В.В.<sup>1</sup>, Антонова А.Б.<sup>1</sup>, Рубайло А.И.<sup>1,2</sup>, Соколенко В.А.<sup>1</sup>,  
Васильев А.Д.<sup>2,3</sup>, Павленко Н.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

<sup>3</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия  
[oschudin@mail.ru](mailto:oschudin@mail.ru)

Гетероядерные кластеры переходных металлов с мостиковыми винилиденовыми лигандами  $\mu\text{-C=CHR}$  перспективны для использования в качестве модельных систем при изучении каталитических превращений органических молекул на металлических центрах и для создания новых полиметаллических материалов.

С целью направленного синтеза гетерометаллических кластеров из металлвинилиденовых строительных блоков нами изучены реакции присоединения железокарбонильного фрагмента к биядерным комплексам  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{ReM}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{L}_2)$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ;  $\text{L}_2 = (\text{Ph}_3\text{P})_2, \text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ).

Ранее сообщалось о синтезе триметаллического кластера  $\text{CrMnFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)$  при действии  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  на  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{PPh}_3)_2$  [1]. Путем присоединения фрагмента  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$  к  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{PPh}_3)_2$  нами получен кластер  $\text{CrReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)$ , содержащий триметаллический остов в виде формы цепи  $\text{Re-Fe-Pt}$  [2]. Установлено, что  $\text{MnFePt}$  и  $\text{ReFePt}$  кластеры различаются способом координации винилиденового лиганда  $\mu_3\text{-C=CHPh}$  с металлическим остовом.

Комплексы со связью  $\text{Re-Pd}$  склонны к реакциям переметаллирования. Так, взаимодействие  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePd}(\mu\text{-C=CHPh})[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2]$  с  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  привело к новому кластеру с треугольным остовом  $\text{ReFe}_2$  (Рис. 1а). В этой реакции также получен необычный бис-винилиденовый кластер с остовом в виде цепи  $\text{Re-Pd-Re-Pd}$  (Рис. 1б).

Обсуждается механизм образования новых продуктов, а также влияние природы атомов металлов  $\text{Pt}, \text{Pd}$  и связанных с ними фосфорных лигандов на процессы металлизации и переметаллирования биядерных  $\text{RePt}$  и  $\text{RePd}$  комплексов.

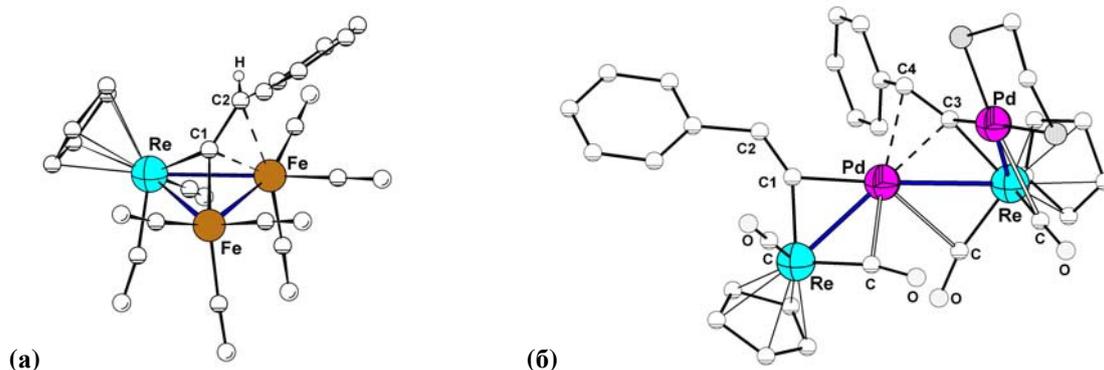


Рис. 1. Молекулярные структуры  $\text{CrReFe}_2(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_8$  (а) и  $\text{Cr}_2\text{Re}_2\text{Pd}_2(\mu\text{-C=CHPh})(\mu_3\text{-C=CHPh})[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2](\text{CO})_4$  (б).

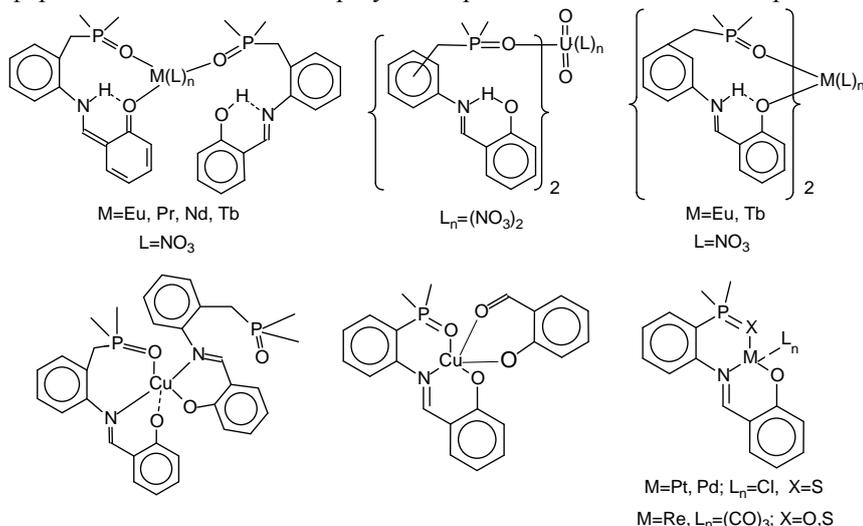
Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (Проект № 7.18) и РФФИ (грант № 10-03-90751-моб\_ст.).

1. A.B. Antonova. *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **251**, 1521-1560.
2. A.B. Antonova, O.S. Chudin, A.D. Vasiliev, N.I. Pavlenko, W.A. Sokolenko, A.I. Rubaylo, O.V. Semeikin. *J. Organomet. Chem.*, 2009, **694**, 127-130.

## КООРДИНАЦИОННОЕ РАЗНООБРАЗИЕ В РЯДУ ТРИДЕНТАТНЫХ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ (ТИО)ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ АНИЛИНОВ

Козлов В.А., Алексанян Д.В., Алексенко В.Ю., Нелюбина Ю.В., Одинец И.Л.  
 Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия,  
[odinets@ineos.ac.ru](mailto:odinets@ineos.ac.ru)

Благодаря каталитической активности в ряде химических и биохимических процессов и люминесцентным свойствам, комплексы металлов с основаниями Шиффа различного строения относятся к числу привлекательных объектов в области координационной химии [1]. Введение дополнительных координирующих донорных центров, таких как атомы кислорода или серы Р=Х группы, в молекуле таких лигандов открывает новые возможности создания разнообразных металлокомплексов с практически полезными свойствами. Так, новые типы тридентатных лигандов на основе изомерных (тио)фосфорил(метил)анилинов и салицилового альдегида, способны образовывать комплексы с широким рядом металлов, включая рений(I), палладий(II), медь(II), Zn(II), Ni(II) и f-элементы, строение которых определяется взаимным расположением координирующих фрагментов, наличием метиленового мостика между атомом фосфора и бензольным ядром, а также природой металлического центра и атома Х. В частности, при комплексообразовании фосфорилметилзамещенных салицилальдиминов с нитратами лантанидов или при использовании метода *темплатной сборки* получены комплексы  $M(L)_2(NO_3)_3$ , где при *мета*-расположении фосфорильного фрагмента и иминогруппы для обеих молекул лиганда реализуется бидентатная О,О-координация, а в случае *орто*-изомеров металл стабилизирует две таутомерные формы лиганда: енол-иминную и кето-енаминную. Реакцией салицилата меди и *орто*-(дифенилфосфорилметил)анилина получен комплекс меди, в котором один лиганд координирован по ONO-пинцеровому типу, а второй только по салицилальдиминово-му фрагменту. В отсутствие дополнительного метиленового фрагмента, медь(II) координирует лишь одну молекулу лиганда, а координационную сферу дополняет салицилатный анион. С Pd, Pt и Re(I) (тио)фосфорилсалицилальдимины образуют гибридные SNO и ONO-пинцеровые комплексы.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 11-03-00802).

1. Гарновский А.Д., Васильченко И.С. *Успехи химии*, 2005, **74**, 211-234.

## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРНЫХ ХАЛЬКОЦИАНОГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ

Ермолаев А.В., Смоленцев А.И., Миронов Ю.В.  
 Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия  
[erandrey@yandex.ru](mailto:erandrey@yandex.ru)

В координационной химии хорошо известны и широко распространены комплексные цианидные соединения. Благодаря амбидентатному характеру цианолигандов многие сложные цианометаллаты имеют полимерную структуру, в которой катионы металлов связаны цианидными мостиками  $M-C\equiv N-M'$ . В последние годы активно изучаются реакции халькоцианидных кластерных комплексов рения с

катионами переходных 3d-металлов. Цианидный анион в этих соединениях также может выступать в качестве бидентатно-мостикового лиганда, координируясь через атом углерода атомом рения, через атом азота – другим атомом металла с образованием координационных полимерных соединений различной размерности. Одним из методов влияния на формирование структуры подобных сложных соединений является блокирование координационных мест катиона металла путем введения в систему лигандов, способных конкурировать с атомами азота CN<sup>-</sup> лигандов кластерных анионов. Другой интересной группой кластерных соединений рения являются октаэдрические халькогидрохсокомплексы, в которых терминальные лиганды – анионы OH<sup>-</sup>. Отличительной особенностью этих соединений является лабильность OH<sup>-</sup> лигандов, которые могут быть легко замещены другими неорганическими, а также органическими лигандами. При этом они также способны к образованию OH<sup>-</sup> мостиковых полимерных структур. Недавно были получены смешаннолигандные кластерные комплексы рения [Re<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>(CN)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> и [Re<sub>6</sub>S<sub>8</sub>(CN)<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>]<sup>4+</sup>, содержащие два типа терминальных лигандов CN<sup>-</sup> и OH<sup>-</sup>. Такие кластерные соединения любопытны тем, что могут сочетать в себе свойства как халькоцианидных, так и халькогидрохсокомплексов. В настоящей работе нами было исследовано взаимодействие таких смешаннолигандных комплексов с катионами Cu<sup>1+</sup>, Cu<sup>2+</sup> и Ni<sup>2+</sup>. Так, в условиях гидротермального синтеза с участием CuCN получены полимерные каркасные соединения. В случае добавления в систему аммиака образуются цепочечные структуры. Присутствие этилендиамина способствует кристаллизации молекулярных соединений состава [Cu(en)<sub>2</sub>CN]{[Cu(en)<sub>3</sub>[Re<sub>6</sub>Q<sub>8</sub>(CN)<sub>6</sub>]}, где Q = S, Se. При комнатной температуре были проведены синтезы с солями Cu<sup>2+</sup> и Ni<sup>2+</sup>. Удалось получить не только цепочечную и молекулярную, но и ионную структуры. Показано, что в таких условиях лигандное окружение кластерного ядра сохраняется. В докладе будут представлены детали синтеза, строение и свойства новых соединений, полученных на основе октаэдрических кластерных халькоцианохидрохсокомплексов рения.

#### РАЗРАБОТКА МЕТОДА СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОАЗКРАУН-ЭФИРОВ И БЕНЗОКРИПТАНДОВ

Ощепков М.С.<sup>1</sup>, Фёдоров Ю.В.<sup>2</sup>, Анисимов А.В.<sup>3</sup>, Федорова О.А.<sup>1-3</sup>

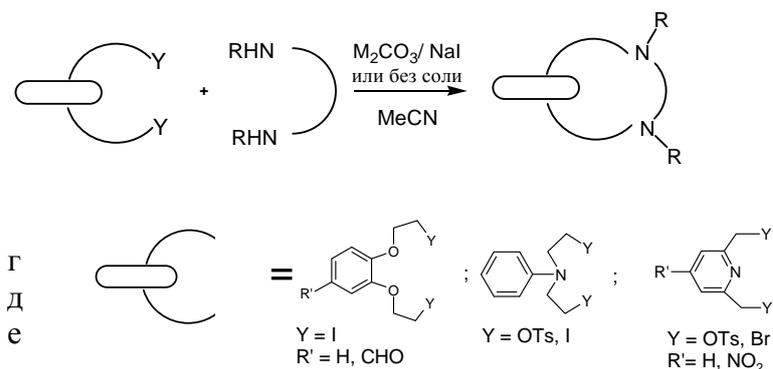
<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, Российская Федерация, 125047 Москва, Миусская площадь, 9.

<sup>2</sup>Институт элементоорганической химии им. А. Н. Несмеянова РАН.

<sup>3</sup>Лаборатория углеводородов нефти, кафедры химии нефти и органического катализа Химического факультета, МГУ имени М. В. Ломоносова.

E-mail: [maxim.os@mail.ru](mailto:maxim.os@mail.ru)

Азакраун-эфирные соединения являются важными комплексонами для различного типа катионов металлов. Разработка новых методов синтеза подобных соединений в мягких условиях позволяет значительно расширить возможности получения широкого круга замещенных азакраун-соединений и введение их в состав функциональных систем.



Предложенная в работе реакция конденсации, ведущая к образованию азамacroциклов, отличается мягкими условиями проведения, легкостью выделения и высокой чистотой целевых продуктов. Структуры полученных разнообразных по структуре, составу и размерам macroциклических соединений доказана с помощью ЯМР-спектроскопии, ИЭР-масс-спектрометрии и элементного анализа.

Для определения констант устойчивости комплексов в воде, применяли метод потенциометрического титрования с использованием комбинированного стеклянного электрода. Показано, что азакраун-эфиры

## Секция 1

являются эффективными комплексонами различных солей тяжелых металлов ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Hg}^{+2}$ ,  $\text{Ba}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ) как в органических растворителях так и в воде.

Были получены стирильные красители, содержащие в своем составе азакраун-эфир. Наличие хромофорного фрагмента в составе азакраун-эфира позволило проводить исследование комплексообразования методом спектрофотометрического титрования. Введение длинного алкильного заместителя в состав азакраунсодержащего красителя позволило использовать его для исследования экстракция катионов металлов из воды в органическую фазу.

Показано, что атомы азота макроцикла способны координироваться с катионами как щелочноземельных, так и тяжелых и переходных металлов. К достоинствам этих соединений следует отнести возможность комплексообразования не только в органических растворителях, но и в воде, а также возможность модификации ионофора введением дополнительных N-заместителей. Эти свойства делают азакраун-соединения интересными для исследователей в различных областях.

*Тезисы доклады основаны на материалах исследований, проведенных в рамках гранта РФФИ.*

### НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ИССЛЕДОВАНИЮ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ СЭНДВИЧЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Кетков С.Ю.

*Учреждение Российской академии наук Институт металлоорганической химии  
им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия  
sketkov@iomc.ras.ru*

За 60 лет, прошедшие после установления строения ферроцена [1], исследования сэндвичевых соединений переходных металлов превратились в одну из самых интересных и динамично развивающихся областей металлоорганической и координационной химии. Сэндвичевые системы послужили базовыми моделями для развития представлений о природе многоцентровых связей металл-лиганд. В последнее десятилетие повышенное внимание к сэндвичевым соединениям обусловлено успехами в их применении для целей органического синтеза, в новых каталитических процессах, биометаллоорганической химии, а также для получения неизвестных ранее функциональных материалов. В связи с этим становится все более востребованной прецизионная информация о молекулярных параметрах сэндвичевых комплексов, определяющих их реакционную способность. Такая информация может быть получена с помощью разработанных в последнее время методов лазерной ионизационной спектроскопии – фотоэлектронной спектроскопии электронов нулевой кинетической энергии (ZEKE) и спектроскопии масс-селективной пороговой ионизации (МАТИ). Применение этих методов к исследованию сэндвичевых комплексов тормозилось из-за трудностей, связанных с быстрой фотодиссоциацией металлоорганических молекул. Однако несколько лет назад нам удалось найти условия, позволяющие с достаточно высоким выходом получить сэндвичевые молекулы в ZEKE-состояниях [2].

В данной работе обобщаются новые результаты, полученные при исследовании МАТИ спектров бис-ареновых соединений и металлоценов. Охлаждение металлокомплексов в сверхзвуковой струе и использование монохроматического лазерного излучения позволило достичь уникальной точности ( $\pm 5 \text{ см}^{-1}$ ) в определении энергий ионизации и частот нормальных колебаний свободных сэндвичевых молекул. Вследствие этого впервые удалось обнаружить индивидуальные вращательные изомеры замещенных бис-ареновых комплексов в газовой фазе и определить их молекулярные параметры. Полученные данные послужили основой для оценки качества DFT расчетов различного уровня, выполненных для исследованных комплексов. В свою очередь, квантово-химические расчеты оказались необходимы для интерпретации тонкой структуры, наблюдаемой в МАТИ спектрах. В работе впервые удалось с высокой точностью определить вертикальный и адиабатический потенциалы ионизации кобальтоцена, а также обнаружить проявления псевдо-эффекта Яна-Теллера в нейтральной молекуле  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}$ .

*Работа выполнена в рамках ФЦНТП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. (Госконтракт П337) и при финансовой поддержке РФФИ (проект 10-03-00968).*

1. T.J. Kealey, P.L. Pouson. *Nature*, 1951, **168**, 1039.
2. S.Y. Ketkov. In: *Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds*, V.40, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2009, 216-244, and the references cited therein.

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОТОЭЛЕКТРОННЫХ И ЭЛЕКТРОННЫХ АБСОРБЦИОННЫХ СПЕКТРОВ $\beta$ -ДИКЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ДИФТОРИДА БОРА С АРОМАТИЧЕСКИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Вовна В.И., Казачек М.В., Львов И.Б.

Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

vovna@vido.dvgu.ru

Комплексные соединения дифторида бора  $\beta$ -дикетонатного типа — соединения, представляющие большой научный и практический интерес ввиду наличия интенсивной флуоресценции во всем видимом и ближнем ИК спектральном диапазоне. Современный уровень развития методов квантовой химии позволяет с высокой степенью надежности рассчитывать энергии ионизованных и возбужденных состояний молекул, что служит надежной теоретической базой интерпретации экспериментальных спектров. Методы функционала электронной плотности в настоящее время успешно применяются для установления природы многих последовательных энергетических состояний молекул.

В данной работе с целью изучения электронной структуры и интерпретации полученных нами ФЭ спектров комплексов I-VII с общей формулой  $F_2BOC(R)CHC(CH_3)O$  выполнены расчеты с функционалом B3LYP5 в базе 6-311. Обозначение соединений следующее. I. R =  $CH_3$ ; II. R =  $C_6H_5$ ; III. R =  $4-C_6H_4CH_3$ ; IV. R =  $2,4-C_6H_3(CH_3)_2$ ; V. R =  $C_6H_4-C_6H_5$ ; VI. R =  $(C_6H_3-C_6H_4)CH_2$ ; VII. R =  $C_6H_4-CH=CH-C_6H_5$ .

При отнесении ЭИ к орбиталям Кона-Шема использован расширенный вариант теоремы Купманса  $\epsilon_i = -\epsilon_i + \delta_A$ , значения дефекта Купманса  $\delta_A$  определены для трех типов орбиталей ( $\pi$ ,  $n_O$ ,  $F2p$ ) из экспериментальных и расчетных значений для рядов родственных молекул.

Для проверки соответствия оптимизированных структур точкам локального минимума на поверхности потенциальной энергии проводился расчет гессиана. Нарушение копланарной структуры комплексов с ароматическими заместителями предсказано только для соединения IV. Из анализа закономерностей в спектрах и распределения электронной плотности по расчетным значениям установлена преимущественная локализация  $\pi$ -МО. Показано, что в ряду II – III – IV вклад  $\pi_3$ -МО хелатного цикла падает от 67% до 37%, в комплексах с двумя бензольными кольцами (V-VI) ВЗМО на ~85% локализована на R.

Расчеты спектров поглощения в приближении TDDFT выполнены с теми же функционалом и базисом, что и при моделировании энергий ионизации. После оптимизации геометрии также проводился расчет гессиана. Для всех комплексов рассчитывалось по 30 возбужденных состояний, определены вклады основных переходов, энергии переходов и силы осцилляторов, поляризация переходов, направление и величина переноса заряда.

Теоретические параметры спектров электронных возбуждений сопоставлены с имеющимися в литературе данными по спектрам поглощения в газовой фазе. Обнаруженные погрешности метода DFT при моделировании ФЭ спектров, в частности, в инверсии уровней  $F2p$  и  $n_+$ , учтены при сопоставлении с экспериментом переходов с участием  $F2p$ -электронов. Показано, что в исследованном ряду комплексов наиболее интенсивная длинноволновая полоса обусловлена переходом полного или частичного переноса заряда.

## СИНТЕЗ СУКЦИНАТНЫХ И ЭТИЛЕНДИАМИНДИСУКЦИНАТНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА (II) И ЖЕЛЕЗА (III)

Рахимова М.М., Нурматов Т.М., Юсупов З.Н., Винниченко Г.М.

Таджикский национальный университет, г. Душанбе, Республика Таджикистан

. e-mail: [muboshira09@mail.ru](mailto:muboshira09@mail.ru)

Многолетние исследования по процессам образования координационных соединений переходных металлов с органическими лигандами и результаты испытаний на различных сельскохозяйственных культурах, в животноводстве, фармакологии показали, что они повышают посевные качества семян, стимулируют рост и развитие растений (животных и птиц), улучшают продуктивность и качество урожая. Наиболее эффективными и многофункциональными являются гетеровалентные координационные соединения, т.к. они довольно легко усваиваются, участвуют во многих физиолого-биохимических процессах, способствуют общему обмену веществ, являются донорами не только «металлов жизни», но и биологически активного, однородного лиганда. Поэтому изучение условий образования гетеровалентных комплексов и получение на их основе различных препаратов и микроудобрений является перспективным направлением.

## Секция 1

Для определения условий образования гетеровалентных координационных соединений железа (II) и железа (III) с сукцинат и этилендиаминдисуцинат ионами нами был использован метод окислительного потенциала. Анализом экспериментальных кривых зависимостей окислительного потенциала ( $\varphi$ ) от одного из параметров: pH,  $pC_o$ ,  $pC_r$  (отрицательного логарифма концентрации окисленной и восстановленной форм металла, соответственно),  $pC_{HA}$  (отрицательного логарифма концентрации лиганда) и  $p(C_o = pC_r)$  при постоянстве всех остальных были определены состав, области формирования и интервал существования образующихся комплексных форм. До pH 4,0 в обеих системах образуются моноядерные комплексы с лигандами различной степени протонирования.

Для расчета термодинамических характеристик координационных соединений, констант и степеней их образования, составления математических и химических моделей всех существующих равновесий в изученных системах была использована окислительная функция Юсупова. Гетеровалентные координационные соединения образуются в слабкокислой и щелочной областях pH. Устойчивый сукцинатный гетеровалентный комплекс состава  $[Fe^{III} Fe^{II} A(OH)]^{2+}$  (где A – анион янтарной кислоты) образуются в интервале pH от 3,8 до 6,6. Степень накопления указанного комплекса при pH 4,5 – 5,8 достигает 96 %. Этилендиаминдисуцинатные координационные соединения Fe (II) и Fe (III) формируются при pH от 4,0 до 10,2 в зависимости от концентрации центрального комплексообразователя и лиганда. В слабкокислой среде образуется комплекс состава  $[Fe^{III} Fe^{II} HA(OH)]^{-}$ , а при pH 10,0 доминирует гетеровалентное координационное соединение  $[Fe^{III} Fe^{II} A(OH)]^0$ , степень накопления которых в интервале pH от 5,5 до 10,0 изменяется от 70 до 98 %.

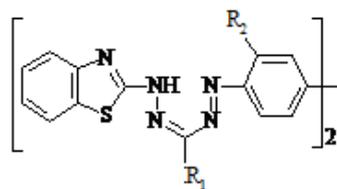
Анализ всех полученных данных позволил определить оптимальные условия образования указанных выше трех гетеровалентных координационных соединений, по которым осуществлен направленный их синтез в инертной среде. В качестве исходных реагентов были использованы нитраты (ацетаты) двух- и трехвалентного железа (соотношение 1:1), очищенные этилендиаминдиянтарная и янтарная и кислоты (соотношение Me:HA 1:2). Синтез сукцинатного гетеровалентного комплекса осуществлялся при pH 5,0 – 5,5. Наибольший выход (до 94%) координационного соединения с протонированным лигандом состава  $[Fe^{III} Fe^{II} HA(OH)]^{-}$  наблюдается при синтезе в нейтральной среде (pH = 6,5-7,5). С увеличением pH до 10 получается гетеровалентный комплекс с анионом этилендиаминдиянтарной кислоты по последней ступени диссоциации состава  $[Fe^{III} Fe^{II} A(OH)]^0$ , выход продукта 92,0 – 94,5 %.

### НОВЫЕ ХЕЛАТИРУЮЩИЕ ЛИГАНДЫ ДЛЯ МЕДИ(II) И ПАЛЛАДИЯ(II)

Павлова И.С., Медведева М.Л., Зайдман А.В., Первова И.Г., Липунов И.Н.  
Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург, Россия  
e-mail: biosphera@usfeu.ru

Создание новых типов хелатирующих лигандных систем, содержащих в своей структуре дублирующие фрагменты, является перспективным направлением координационной химии.

В данной работе изучены комплексообразующие свойства бис-гетарилформазанов **I-IV**, содержащих в мезо-положении формазановой молекулы различные по своей природе заместители (**I-IV**), а также дополнительную координирующую  $OSCH_3$ -группу в орто-положении арильного фрагмента, при взаимодействии с ионами Pd(II) и Cu(II).



**I:**  $R_1=H$ ;

$R_2= C_4H_3O$

**II:**  $R_1=H$ ;

$R_2= C_4H_3S$

**III:**  $R_1= OCH_3$ ;

$R_2= C_4H_3O$

**IV:**  $R_1= OCH_3$ ;

$R_2= C_4H_3S$

Электронные спектры титрования ацетоновых растворов бис-формазанов **I**, **III** солью меди(II) характеризуются уменьшением полосы поглощения формазана в области 500-505 нм и появлением интенсивного поглощения в области 675-685 нм. Контрастность реакции составляет 170-180 нм. Картина титрования характеризуется одной изобестической точкой, что свидетельствует об образовании комплексных соединений состава  $L_2M$ . Наличие в составе формазанов **II**, **IV** дополнительной метокси-группы оказало влияние как на контрастность реакции ( $\Delta\lambda=130$  нм) с ионами меди(II), так и привело к батохромному сдвигу максимума поглощения исходного лиганда ( $\lambda_{max}=530-540$  нм). Рассчитанный состав формирующихся металлокомплексов меди  $L_2M$  – для фурилзамещенного формазана **II**,  $LM$  – для тиенилсодержащего формазана **IV**.

При исследовании комплексообразующего поведения исходных лигандов **I-IV**, имеющих фурильный и тиенильный заместители в положении С(3) с ионами палладия(II) наблюдалась картина титрования, аналогичная взаимодействию исследуемых объектов с ацетатом меди(II). Так, при титровании соединений **I-IV** раствором Pd(CH<sub>3</sub>COO) в спектрах регистрируется формирование комплексных соединений палладия(II) состава L<sub>2</sub>M с появлением длинноволновой полосы поглощения комплекса в области 840-850 нм (Δλ=300-370 нм). Данный факт дает возможность применения данных соединений в качестве компонентов ИК-светофильтров. Тем не менее, использование синтезированных комплексных соединений палладия(II) в практических целях требует дальнейших исследований в этом направлении.

### ГОМО- И ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРЫ С ОСТОВОМ {M<sub>3</sub>Q<sub>2</sub>}, СОДЕРЖАЩИЕ ДИИМИНОВЫЕ ЛИГАНДЫ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА

Огиенко М.А., Конченко С.Н.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия  
k\_cadet@mail.ru

Железохалькогенидные кластеры являются абиологическими моделями различных ферментов, например гидрогеназ, и также проявляют каталитическую активность. Эта работа направлена на создание гомо- и гетерометаллических кластеров, содержащих редокс-активные дииминовые лиганды, т.к. являются потенциальными катализаторами восстановления протонов до диводорода.

При взаимодействии кластеров [Fe<sub>3</sub>Q<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>] (Q = S, Te) с дииминовыми лигандами dab-mes и dipp-BIAN происходит замещение двух СО-лигандов у атома железа и образование соответствующих кластеров [Fe<sub>3</sub>S<sub>2</sub>(CO)<sub>7</sub>(dab-mes)], [Fe<sub>3</sub>Te<sub>2</sub>(CO)<sub>7</sub>(dipp-BIAN)] (схема 1).

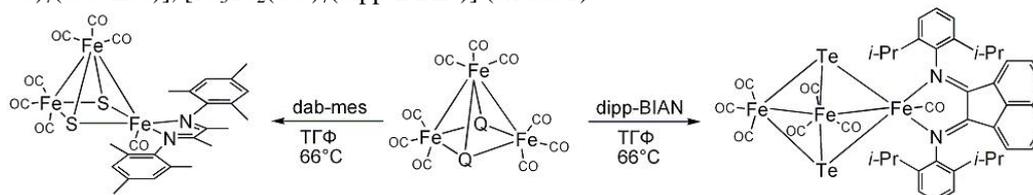


Схема 1

В реакции [Fe<sub>2</sub>S<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>SiMe<sub>2</sub>] с комплексом [(dab-mes)NiCl<sub>2</sub>] образуется гетерометаллический кластер [Fe<sub>2</sub>S<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>Ni(dab-mes)] (схема 2). Для данного кластера наблюдается сольватохромный эффект с гипсохромным сдвигом при увеличении полярности растворителя.

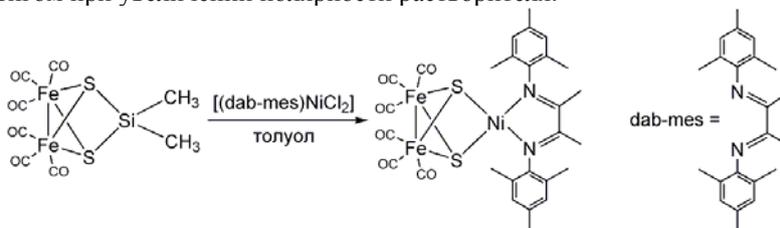


Схема 2

При изучении взаимодействия [Fe<sub>2</sub>S<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>] с комплексами щелочноземельных металлов планировалось получить гетерометаллические кластеры, содержащие одновременно и щелочноземельный металл и дииминовый лиганд. Реакции кластера [Fe<sub>2</sub>S<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>] с комплексами Ca/dipp-BIAN и Ba/dipp-BIAN приводят к восстановительному расщеплению S-S связи в кластере и присоединению соответствующего металла по ней. Процесс сопровождается окислением dipp-BIAN<sup>2-</sup> до нейтрального dipp-BIAN и замещению его на молекулы растворителя в координационной сфере щелочноземельного металла (схема 3).

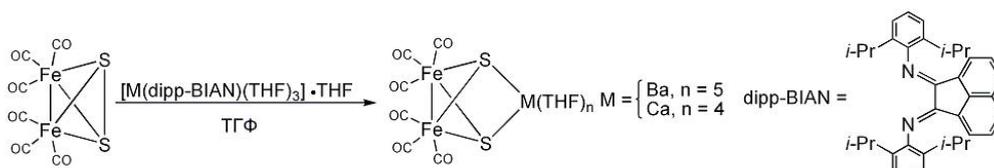


Схема 3

Работа выполнена при финансовой поддержке СО РАН (проект 105, 107), ГК № 02.740.11.0628.

## КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИЕ 3,4,5-ТРИАРИЛ-1,2-ДИФОСФАЦИКЛОПЕНТАДИЕНИДНЫЙ ЛИГАНД. СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Безкишко И.А.<sup>1</sup>, Милоков В.А.<sup>1</sup>, Катаева О.Н.<sup>1</sup>, Синяшин О.Г.<sup>1</sup>,  
Лённеке П.<sup>2</sup>, Хей-Хоккинс Е.<sup>2</sup>, Катаев В.Е.<sup>3</sup>, Бюхнер Б.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова РАН, Казань, Россия

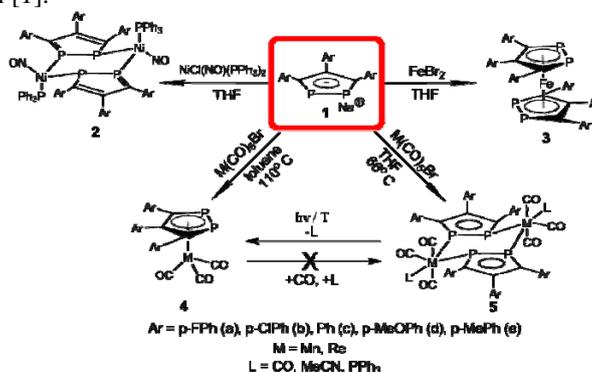
<sup>2</sup>Институт неорганической химии, Университет Лейпциг, Йоханнисалле, 29, Лейпциг, Германия

<sup>3</sup>Институт твердого тела и исследования материалов им. Лейбница,

Гельмгольцштрассе, 20, Дрезден, Германия

bezkishko@iopc.ru

Среди ряда фосфациклопентадиенид-анионов особый интерес вызывает 1,2-дифосфациклопентадиенид-анион (1), изолобальный аналог как циклопентадиенид-аниона, так и пиразолат-аниона, что предопределяет возможность данного лиганда реализовывать различные типы координации с атомами переходных металлов. Нами показано, что реализация мостикового типа связывания 1,2-дифосфациклопентадиенидного лиганда в биядерных комплексах марганца (I) приводит к существенному перераспределению электронной плотности и возникновению антиферромагнитных обменных взаимодействий [1].



В развитие данной работы нами синтезирован ряд новых производных 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенид-аниона (1), содержащих как донорные так и акцепторные заместители в пара-положении арильных колец. Показано, что взаимодействие 3,4,5-триарил-1,2-дифосфациклопентадиенида натрия с галогенидами переходных металлов протекает с образованием двух типов комплексов – биядерных (2) и сэндвичевых (3) или полусэндвичевых (4) моноядерных комплексов. На примере биядерных комплексов марганца (5) обнаружена зависимость амплитуды антиферромагнитных обменных взаимодействий от заместителей в пара-положении аренового кольца 1,2-дифосфациклопентадиенидного лиганда.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (МК-954.2011.3)

1. V. Miluykov; I. Bezkishko; D. Krivolapov; O. Kataeva; O. Sinyashin; E. Hey-Hawkins; A. Parameswaran; Y. Krupskaya; V. Kataev; R. Klingeler; B. Buchner. *Organometallics* 2010, **29**, 1339-1342.

## КОМПЛЕКСЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ГИБРИДНЫМИ АЗА-АРОМАТИЧЕСКИМИ ФОСФОРИЛСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ. ОСОБЕННОСТИ КООРДИНАЦИИ АТОМА АЗОТА

Матвеева А.Г., Баулина Т.В., Бодрин Г.В., Матвеев С.В., Старикова З.А.,  
Годовиков И.А., Пасечник М.П., Нифантьев Э.Е.

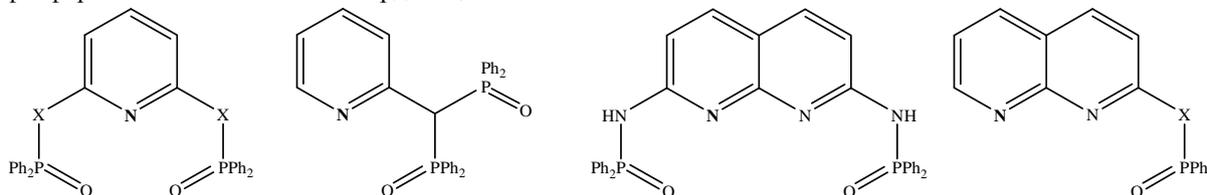
Институт элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия  
phoc@ineos.ac.ru

Производные ароматических π-донорных азотных гетероциклов находятся в фокусе исследований в различных областях современной химии, медицины и материаловедения благодаря своей способности связывать и прочно удерживать ионы металлов, в том числе и редкоземельных элементов. Создание лигандирующих систем, имеющих в своем составе наряду с азотсодержащим гетероциклом фосфорильные группы, открывает новые перспективы в решении вопросов эффективного и селективного извлечения трехвалентных лантанидов и актинидов, поиске новых органолантанидных электролюминофоров. Известно, что для трехвалентных ионов 4f- и 5f-элементов координация с O-лигандами является более предпочтительной, по сравнению с N- или S-лигандами. Однако позднее было

## Секция 1

установлено, что моно- и полидентатные азотные лиганды дают возможность разделять эти группы элементов, как оказалось, благодаря образованию более прочных связей с 5f-элементами, чем с 4f-элементами. Естественно, при создании новых мультидентатных систем на основе аза-ароматических циклов с фосфорильными группами в подвесках особую важность приобретает вопрос об участии в координации атомов азота.

Для изучения распознавания и комплексообразования РЗЭ с полидентатными фосфорильными лигандами на основе ароматических аза-циклов нами был синтезирован ряд соединений на основе пиридинового и нафтиридинового фрагментов с мостиками различной длины и природы между фосфорильными и азотными координационными сайтами.



В настоящей работе исследовано комплексообразование указанных и ряда модельных лигандов с катионами РЗЭ.

Строение комплексов разного состава в твердом виде и в растворах исследовано методами колебательной (ИК, КР), ЯМР ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ) спектроскопии, рентгеноструктурного, седиментационного и конформационного анализа, а также масс-спектрометрии (ионизация электрораспылением).

Обсуждаются причины участия и неучастия атома азота в координации.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 09-03-00603а и Программы П-7 фундаментальных исследований Президиума РАН.

### TRANSITION METAL CLUSTERS WITH CHALCOGENIDE AND HALIDE BRIDGES

Sokolov M.N.,<sup>1</sup> Abramov P.A.,<sup>1</sup> Anyushin A.V.,<sup>2</sup> Mikhailov M.A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Prospekt Lavrentyeva 3, 630090, Novosibirsk

<sup>2</sup>Novosibirsk State University, ul. Pirogova 2, 630090, Novosibirsk

[caesar@niic.nsc.ru](mailto:caesar@niic.nsc.ru)

Clusters of transition metals with chalcogenide and halide bridging ligands are promising building blocks for creation of new functional materials. The cluster core determines to a large extent such valuable properties as ability to reversibly add or lose electrons, luminescence, catalytic activity. However, these properties can be advantageously modified and adapted to desired use by selective changes in the ligand environment of the cluster core, in particular, by coordinating functionalized ligands, such as phosphines. In this contribution several key points of our research in the field of cluster chemistry will be highlighted

- cluster design: directed synthesis and self-assembly reactions, both in solution and in solid state;
- ligand activation by coordination to clusters;
- new chalcogenide clusters coordinated with  $\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3$  and its analogues;
- new luminescent octahedral clusters with record luminescence characteristics.

Synthetic pathways, ligand substitution and ligand modification reactions will be discussed.

This was supported by RFBR grants 09-03-00413-a.

### ПОЛИАДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ С ПОЛИДЕНТАТНЫМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Шишилов О.Н., Анкудинова П.В., Сушков Н.И., Чураков А.В., Ефименко И.А.

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

[oshishilov@gmail.com](mailto:oshishilov@gmail.com)

Карбоксилатные комплексы палладия являются широко используемыми катализаторами различных превращений органических субстратов. Каталитически активные частицы и интермедиаты таких процессов содержат помимо карбоксилатных групп также дополнительные стабилизирующие лиганды, а также координированные молекулы самих субстратов. Исходя из этого в последнее время практикуется

## Секция 1

подход к конструированию катализаторов, заключающийся в использовании функционализированных кислот, анионы которых объединяют карбоксилатную группы и вспомогательные лиганды в одной молекуле.

При исследовании реакции циклопропанирования олефинов диазосоединениями, катализируемой карбоксилатными комплексами палладия, нами было показано, что каталитически активная форма содержит координированные молекулы олефина в качестве вспомогательного лиганда [1]. В продолжение этих исследований нами были изучены реакции ацетата  $\text{Pd}_3(\mu\text{-OAc})_6$  и карбонилата палладия  $\text{Pd}_4(\mu\text{-CO})_4(\mu\text{-OAc})_4$  с  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -непредельными карбоновыми кислотами.



1:  $\text{RCO}_2\text{H} = \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}, \mathbf{d}, \mathbf{e}, \mathbf{f}, \mathbf{g}$



2:  $\text{RCO}_2\text{H} = \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}, \mathbf{d}, \mathbf{e}$

(кислоты: **a** – кротоновая, **b** – коричная, **c** – дибромкоричная, **d** – акриловая, **e** – метакриловая, **f** – 1-бутеновая, **g** – 1-пентеновая)

Показано, что полученные бинарные карбоксилаты палладия имеют строение, аналогичное ацетату палладия – треугольный металлоостов с мостиковой координацией карбоксилатных групп. Строение карбонилкарбоксилатов также аналогично исходному соединению – 4-ядерный прямоугольный металлоостов с поочередной координацией пар карбонильных и карбоксилатных групп – в отличие от 6-ядерных комплексов с насыщенными кислотами. Во всех соединениях двойная связь остаётся некоординированной.

Различия между карбонилкарбоксилатными и бинарными карбоксилатными комплексами проявляются в реакциях ацетата и карбонилпивалата палладия  $\text{Pd}_6(\mu\text{-CO})_6(\mu\text{-}^{tert}\text{BuCO}_2)_6$  с двухосновными кислотами – малоновой, янтарной и адипиновой ( $m = 1, 2$  и  $4$ ):



Состав комплексов, а также данные ИК-спектроскопии указывают на координацию обеих карбоксилатных групп – видимо, с образованием координационных полимеров – в карбоксилатах и только одной – в карбонилкарбоксилатах. Некоординированные группы в полидентатных карбоксилат-анионах могут быть задействованы в дальнейшей их координации (в том числе другими металлами) или для функционализации самих лигандов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 11-03-01114-а).*

1. O.N. Shishilov, T.A. Stromnova, J. Campora, P. Palma, et al. // *Dalton Trans.*, **2009**, 6626.

## СИНТЕЗ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЕВРОПИЯ С $\beta$ -ДИКЕТОНАМИ И АМИНОКИСЛОТАМИ ЭКСТРАКЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Стеблевская Н.И., Медков М.А.

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

Исследование свойств смешаннолигандных комплексов РЗЭ с аминокислотами является одним из актуальных направлений не только в химии комплексных соединений, но и в биологии для моделирования биологических молекулярных систем с последующим использованием спектральных свойств РЗЭ, в частности иона европия как люминесцирующего зонда. Информация о способах координации аминокислот в комплексных соединениях, в том числе с трис- $\beta$ -дикетонатами РЗЭ, представляет интерес не только в связи с важной биологической ролью аминокислот, но и возможностью использования  $\beta$ -дикетонатов РЗЭ в качестве селективных экстрагентов и эффективных мембранных носителей аминокислот - рецепторов цвиттер - ионов аминокислот. Новые комплексные соединения аминокислот могут также представлять интерес при разработке нанотехнологий в направлении от *био* к *нано*.

Изучена экстракция европия  $\beta$ -дикетонами: ацетилацетоном, дибензоилметаном, теноилтрифторацетилацетоном (ТТА), гексафторацетилацетоном (ГФАА) - в бензоле и гексане из нитратных и хлоридных водных растворов в присутствии глицина,  $\alpha$ - и  $\beta$ -аланина, валина, аспарагина, аргинина, гистидина, глутамин, пролина, серина, метионина. По ряду аминокислот четкой закономерности изменения коэффициентов распределения при экстракции европия для любого из  $\beta$ -дикетонов не прослеживается. что объясняется как сравнительно близкими значениями констант

депротонирования карбоксильной группы  $pK_1$ , так и наличием в молекулах некоторых аминокислот дополнительных донорных групп, способных образовывать внутри- и межмолекулярные связи в комплексах. Коэффициенты распределения европия с ростом концентрации  $\beta$ -дикетонатов в возрастают. Для экстракционных систем с глицином, установлено, что в органическую фазу извлекается смешанный комплекс с соотношением компонентов  $Eu : \beta : Gly = 1:3:2$ . С учетом данных ИК, УФ и люминесцентной спектроскопии определено, что молекулы Gly в экстрактах при образовании смешанных соединений с трис- $\beta$ -дикетонатами европия сохраняют бетаиновую структуру, координируя ион  $Eu^{3+}$  атомом кислорода депротонированной  $COO^-$  - группы. Для подтверждения состава и строения разнолигандных комплексных  $\beta$ -дикетонатов европия с аминокислотами, образующихся в органической фазе, было выполнено квантовохимическое моделирование их геометрической структуры без учета влияния среды. Неизвестные ранее разнолигандные кристаллические комплексные соединения РЗЭ с  $\beta$ -дикетонатами и аминокислотами состава  $Ln(\beta)_3(Am)_2$ , где  $Ln = La, Eu, Tb, Dy, Lu$ ;  $\beta$  – ГФАА или ТТА;  $Am = Gly, \beta-Ala, \alpha-Ala, Val, nVal, Asp, His, Pro, Ser, Cys$ , получены экстракцией растворами ГФАА или ТТА в гексане или бензоле из водного раствора с  $pH = 7$  хлорида РЗЭ и аминокислоты при мольном отношении  $Ln^{3+} : \beta : Am = 1:3:2$ . Установлено, что аминокислота в кристаллических смешаннолигандных комплексах европия с ГФФА и ТТА координирует ион европия атомом кислорода карбоксильной группы с сохранением бетаиновой структуры.

### СОЗДАНИЕ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНОВ

Марфин Ю.С.<sup>1</sup>, Румянцев Е.В.<sup>1</sup>, Фадеев Я.С.<sup>1</sup>, Футерман Н.А.<sup>1</sup>, Мухина А.Е.<sup>1</sup>, Антина Е.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

marfin@isuct.ru

Развитие химии линейных олигопирролов и их металлокомплексов обусловлено перспективами применения данных соединений в различных областях науки и техники. Под действием различных физико-химических факторов  $\pi$ -электронная система гетероциклического лиганда достаточно легко подвергается поляризации, что создает инструмент для управления спектральными и фотофизическими характеристиками координационных соединений дипирролилметенов. Высокая подвижность  $\pi$ -системы дипирролилметенов в сочетании с интенсивными хромофорными и флуоресцентными свойствами соединений обуславливают возможности их использования в качестве активных компонентов оптических материалов, флуоресцентных меток, сенсоров и др.

В нашей лаборатории проводятся комплексные исследования как индивидуальных дипирролилметенов и их производных, так и гибридных материалов на их основе. Интерес к созданию гибридных материалов обусловлен широкими возможностями варьирования морфологии и спектральных свойств получаемых материалов, а также повышением термической и фотоустойчивости координационных соединений дипирролилметенов в составе гибридных материалов. Данное направление развивается в нашей лаборатории сравнительно недавно и связано с получением гибридных материалов путем нековалентной иммобилизации дипиррольных хромофоров в матрицах органической и неорганической природы.

Как показывают наши исследования, полимерная матрица оказывает весьма существенное влияние на спектральные и фотофизические свойства допируемых соединений. В докладе будут рассмотрены результаты исследований по получению гибридных материалов алкилзамещенного 2,2'-дипирролилметена и его цинкового и борфторидного комплексов. Используемые полимеры – носители: полиметилметакрилат и поливиниловый спирт. Также были получены композиты на основе мезопористого оксида кремния в результате золь-гель процесса. Исследуемые материалы охарактеризованы спектрами поглощения и флуоресценции, а также данными других физико-химических методов. Проведен анализ влияния природы полимерной матрицы на спектральные свойства соединений. Продемонстрировано, что иммобилизация позволяет увеличить термическую и фотостабильность материалов в сравнении со свободными комплексами при сохранении высокой хромофорной активности соединений. Установлено, что гибридные материалы на основе полиметилметакрилата обеспечивают его наибольшую однородность и практическую неизменность спектральных характеристик соединений. Более подробные данные приводятся в докладе.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для молодых российских ученых – кандидатов наук (№ МК-401.2011.3) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (госконтракты № 14.740.11.0617 и 02.740.11.0253).

## СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ, НИКЕЛЯ, ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА С ВОДОРАСТВОРИМЫМ МОДИФИЦИРУЕМЫМ ФОСФИНЫМ ЛИГАНДОМ

Анюшин А.В.<sup>1,2</sup>, Соколов М.Н.<sup>1</sup>, Вировец А.В.<sup>1</sup>, Федин В.П.<sup>1</sup>

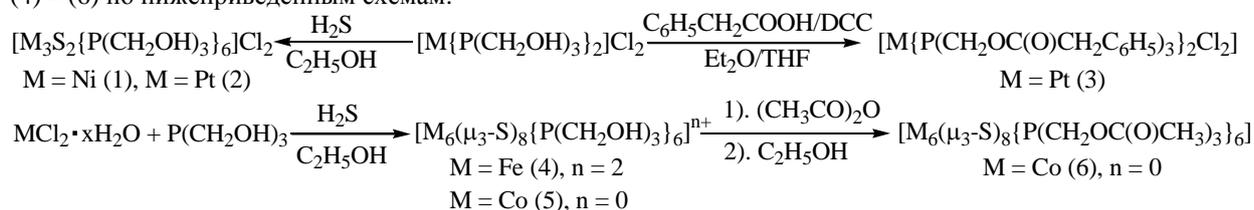
<sup>1</sup>Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

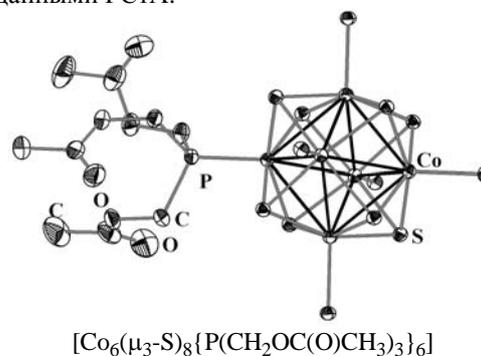
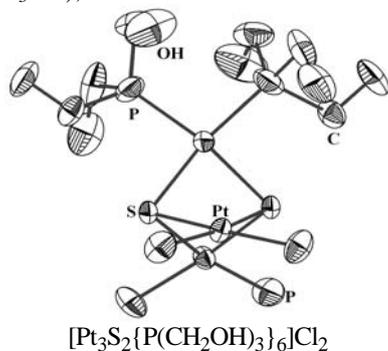
anjushin@niic.nsc.ru

Кластерные и полиядерные комплексные соединения являются важными классами неорганических соединений. Наличие флуоресцентных, окислительно-восстановительных и других свойств позволяет найти применение подобным соединениям в различных областях прикладной деятельности, включая создание новых аналитических и диагностических агентов, искусственных рецепторов, для синтеза дендримеров и др. Однако низкая растворимость полиядерных комплексов в водных средах или их гидрофобность является одной из серьезных проблем для практического применения последних. Это во многом связано с тем, что в большинстве случаев полиядерные комплексы координированы гидрофобными органическими лигандами. Также зачастую затрудняет создание структурированных наноразмерных объектов невозможность целенаправленной модификации лигандов без разрушения полиядерного комплексного каркаса.

В настоящей работе представлен синтез и структура водорастворимых комплексов (1) – (3) и кластеров (4) – (6) по нижеприведенным схемам:



Нами впервые найдена примечательная модификация лиганда без разрушения полиядерного металл-халькогенидного остова. Соединения изучены методами ИК-спектроскопии, ЦВА, ЯМР, ЭПР, РСТА, элементным анализом. Данные ЯМР  $^{31}P\{^1H\}$  NMR: (1)  $\delta = 5.20$  ( $D_2O$ ), (2)  $\delta = 2.01$  ( $^1J_{P,Pt} = 3045$  Hz,  $^3J_{P,Pt} = 21.2$  Hz,  $D_2O$ ), (3)  $\delta = 7.72$  ( $^1J_{P,Pt} = 3107$  Hz,  $D_2O$ ), (4)  $\delta = 29.25$  ( $CD_3OD$ ), (5)  $\delta = 26.31$  ( $CD_3OD$ ), (6)  $\delta = 28.70$  ( $CD_3OD$ ), число сигналов полностью согласуется с данными РСТА.



Работа поддержана грантом РФФИ 09-03-00413.

## ДИЗАЙН СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПИРАЗОЛАТОВ СЕРЕБРА(I) И МЕДИ(I)

Шубина Е.С., Биляченко А.Н., Филиппов О.А.

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

shu@ineos.ac.ru

Металлосодержащие макроциклы металлов 11 группы являются перспективным классом координационных соединений для создания супрамолекулярных ансамблей, эксимерных комплексов, а также для систем гость-хозяин [1]. Макроциклические пиразолаты металлов 11 группы представляют интерес как потенциальные соединения для молекулярных светоиспускающих материалов [2]. Для дизайна комплексов в настоящей работе использованы тримерные пиразолаты меди (I) и серебра (I)

$[(Pz^*)M]_3$  и органические и металлорганические соединения, содержащие гидридные, карбонильные и  $\pi$ -электронные лиганды. В докладе будут представлены результаты исследования взаимодействия макроциклов с полиэдрическими соединениями бора [3], ферроценом [4] и его производными, карбонилами металлов в растворах и твердом состоянии. Особенно важен переход от раствора к изолированным супрамолекулярным системам или кристаллам с анализом происходящих при этом изменений в стабильности структуре и физико-химических характеристик комплексов. Для всех комплексов на основании спектральных исследований (ИК, УФ, ЯМР) в широком диапазоне температур (190-290K) определены составы, термодинамические характеристики в растворе (константы образования,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ). Показано, что реакционная способность макроциклических пиразололов изменяется в ряду  $[(3,5-CF_3)_2PzM]_3 > [(3-CF_3,4-Br,5-Ph)PzM]_3 > [(3-CF_3,5-Ph)PzM]_3$ . Установлены особенности взаимодействия макроциклических пиразололов с  $\pi$ -электронными лигандами различной природы (полиеновые системы, конденсированные и сопряженные ароматические системы) металлокомплексов. Продемонстрирована принципиальная возможность образования комплексов типа хозяин-гость  $[(Pz^*)M]_3$  с гидридными и карбонильными группами. Будут обсуждены особенности кристаллической упаковки межмолекулярных комплексов пиразололов металлов 11 группы с органическими и металлоорганическими основаниями, а также их перспективность с точки зрения фотофизических свойств.

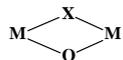
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (09-03-00869) и гранта Президента Российской Федерации МК-874.2011.3.

1. H. V. R. Dias, H. V. K. Diyabalanage, M. A.; Rawashdeh-Omary, M. A.; Franzman, M. A. Omary, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, **125**, 12072-12073
2. M. A. Omary, M. A. Rawashdeh-Omary, M. W. A. Gonser, O. Elbjairami, T. Grimes, T. R.; Cundari, H. V. K.; Diyabalanage, C. S. P. Gamage, H. V. R. Dias, *Inorg. Chem.* 2005, **44**, 8200-8210.
3. V. N. Tsupreva, O. A. Filippov, A. A. Titov, A. I. Krylova, I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, L. M. Epstein, E. S. Shubina, *J. Organometallic. Chem.*, 2009, **694**, 1704-1707.
4. V. N. Tsupreva, A. A. Titov, O. A. Filippov, A. N. Bilyachenko, G. M. Babakhina, A. F. Smol'yakov, F. M. Dolgushin, D. V. Agapkin, L. M. Epstein, E. S. Shubina, *Inorg. Chem.*, 2011, accepted.

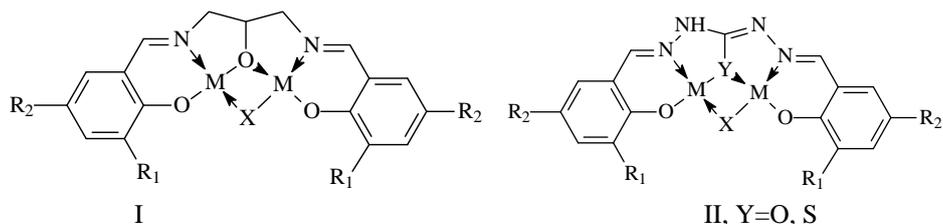
### БИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ (II) С НЕСИММЕТРИЧНЫМ ОБМЕННЫМ ФРАГМЕНТОМ

Коган В.А., Луков В.В., Щербаков И.Н., Попов Л.Д., Туполова Ю.П.  
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия;  
kogan@sfedu.ru

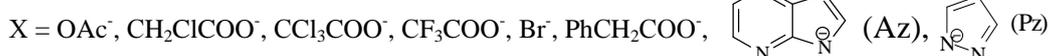
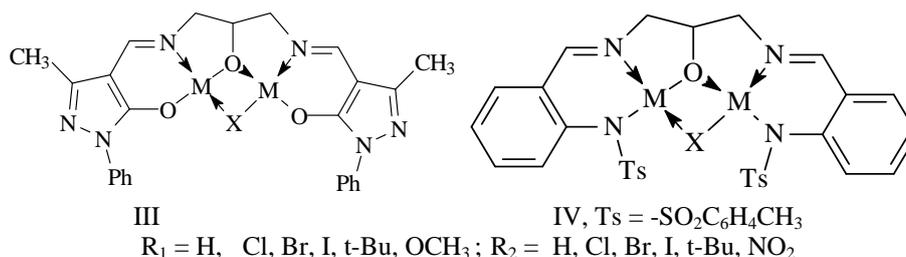
Исследованы серии биядерных комплексов меди(II) типа I-IV с азометинами и гидразонами – продуктами конденсации замещенных производных салицилового альдегида, о-тозиламинобензальдегида или 1-фенил-3-метил-4-формил-5-гидроксипиразола с 1,3-диаминопропанолом-2 или карбо(тиокарбо)гидразидом с целью выяснения роли экзогенной части X



обменного фрагмента на характер и силу магнитного взаимодействия между ионами меди (II). На основании магнетохимических данных, РСА, а также квантово-химического расчета установлено строение комплексов. Показано, что величина обмена  $2J$  весьма чувствительна к электронному действию заместителей в X. Для изоструктурных комплексов I он закономерно уменьшается в ряду  $X = CH_3COO^-$ ,  $CH_2ClCOO^-$ ,  $CCl_3COO^-$ , при этом отмечено и объяснено на основе квантово-химического расчета аномальное влияние  $CF_3COO^-$  группы. Та же тенденция, но в меньшей степени, сохраняется и для II-IV, при этом установлено уменьшение значений  $2J$  для II-IV по сравнению с I



## Секция 1



Обсуждено влияние гетероциклических соединений в X на величину обменного параметра 2J. В частности, для пиразолат-аниона (X=Pz) найдено максимальное значение антиферромагнетизма, что хорошо соответствует структуре и результатам квантово-химического расчета. Введение в обменный фрагмент азаиндолат-аниона (Az) приводит к резкому искажению структуры и изменению знака обмена на положительный

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (з/к № 02.740.11.0255) и РФФИ (грант № 10-03-91171-ГФЕН\_а).

### НОВЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АНИОНА $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$

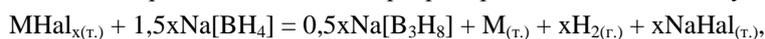
Быков А.Ю.<sup>1</sup>, Козлова А.Д.<sup>1</sup>, Разгоняева Г.А.<sup>2</sup>, Жижин К.Ю.<sup>1,2</sup>, Кузнецов Н.Т.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова, Москва, Россия  
[shurkab@gmail.com](mailto:shurkab@gmail.com)

Соли аниона  $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$  являются исходными веществами для синтеза многих клозо-бороводородов и металл-боридных покрытий. Впервые октагидротриборатный анион был синтезирован взаимодействием амальгамы натрия с дибораном [1]. В 60-е годы было разработано еще несколько методик синтеза аниона  $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$  [2, 3, 4]. Но всем им были присущи такие недостатки как токсичность или взрывоопасность исходных веществ, а также их малая доступность. До настоящего времени наиболее удобным способом синтеза аниона  $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$  являлось взаимодействие  $\text{Na}[\text{BH}_4]$  с  $\text{I}_2$  [5], хотя в данном случае затруднено выделение  $\text{Bu}_4\text{N}[\text{B}_3\text{H}_8]$ .

Нами было изучено взаимодействие тетрагидробората натрия с различными галогенидами ( $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuI}$ ,  $\text{GeI}_4$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbBr}_2$ ,  $\text{PbI}_2$ ,  $\text{BiCl}_3$ ) в диглиме при  $100^\circ\text{C}$  без доступа воздуха. Во всех случаях в реакционной массе образовывался октагидротриборатный анион по следующей схеме:



Другой способ получения аниона  $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$  заключается во взаимодействии тетрагидробората натрия с моно- и дихлорзамещенными углеводородами при  $100^\circ\text{C}$  без доступа воздуха:



где R – Alk,  $\text{ArCH}_2$ . Подобный подход был использован в работе [6] для получения ионных жидкостей основанных на бороводородных анионах.

Анион  $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$  в обоих случаях выделяли в виде солей (с катионами  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ), которые были охарактеризованы методами ИК и ЯМР спектроскопии.

Данные способы отличаются от классических подходов отсутствием токсичных и взрывоопасных исходных соединений, и относительной простотой выделения солей октагидротриборатного аниона, которое заключается в удалении осадка побочных продуктов и упаривании органического растворителя.

Работа выполнена при поддержке РФФИ 11-03-00904 и 10-03-00397, грантов Президента МД 3876.2011.3 и НШ 3321.2010.3.

1. W.V. Hough, L.J. Edwards, A.D. Mcelroy. *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 1928-1829.
2. B.M. Graybill, J.K. Ruff, M.F. Hawthorne. *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, **83**, 2669-2670.
3. D.F. Gaynes, R. Schaeffer, F. Tebbe. *Inorg. Chem.*, 1963, **2**, 526-528.
4. H.C. Miller, N.E. Miller, E.L. Muetterties. *Inorg. Chem.*, 1964, **3**, 1456-1463.
5. K.C. Nainan, G.E. Ryschkewitsch. *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 1970, **6**, 765-766.
6. M. Bürchner, I. Krossing. *EuroBoron5*, 2010, 146.

## РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КАРБОКСИЛАТОВ РЗЭ С МОНОЭТАНОЛАМИНОМ

Мартынова И.А., Цымбаренко Д.М., Кузьмина Н.П.

*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия  
irinamartynova87@gmail.com*

В последние годы развитие координационной химии РЗЭ во многом определяется использованием координационных соединений (КС) при решении задач синтеза новых материалов или при разработке новых методов получения таких материалов. Интерес к синтезу разнолигандных комплексов (РЛК) карбоксилатов РЗЭ с моноэтаноломином (МЕА) обусловлен возможностью применения таких соединений в качестве прекурсоров при получении тонкопленочных материалов на основе оксидов РЗЭ методом химического осаждения из растворов металл-органических соединений (МО CSD). Изучение особенностей взаимодействия карбоксилатов РЗЭ с МЕА представляет интерес и для координационной химии этих элементов. МЕА является уникальным по своей природе лигандом, способным выступать в роли аминоалкогольного аниона, нейтрального O,N-донорного лиганда и гидролизующего агента, т.е. проявлять свойства слабой щелочи.

В данной работе описаны подходы к синтезу РЛК ацетатов и пивалатов РЗЭ (Ce, Eu) с МЕА в среде органических растворителей. Выбор РЗЭ обусловлен потребностью в прекурсорах для пленок CeO<sub>2</sub> и наличием у европия изотопного распределения, облегчающего расшифровку данных масс-спектрометрических методов. Синтез РЛК проводили взаимодействием сольватированных карбоксилатов Ln(Carb)<sub>3</sub>nQ (HCarb = HAcet, HPiv; Q = H<sub>2</sub>O, HCarb) с избытком МЕА (методика 1) или реакцией гидратированных нитратов РЗЭ с соответствующей карбоновой кислотой HCarb и МЕА (методика 2). Обнаружено, что состав образующихся продуктов зависит от природы карбоксилатного лиганда и способа синтеза.

При синтезе РЛК по методике 1 в случае пивалатов происходило выделение осадков состава [Ln(HPiv)<sub>3</sub>(МЕА)<sub>x</sub>], а для ацетатов - гелеобразных продуктов. Гелеобразные продукты на основе ацетатов были получены и по методике 2, независимо от порядка сливания реагентов. Для пивалатов обнаружена зависимость состава продуктов взаимодействия от порядка сливания реагентов. При добавлении нитрата РЗЭ к эквимольной смеси МЕА и HPiv наблюдалось образование осадков [Ln(HPiv)<sub>3</sub>(МЕА)<sub>x</sub>] (x = 1; 1.5), а добавление МЕА к смеси нитрата РЗЭ и карбоновой кислоты в соотношении 1:3 приводило к гелеобразным продуктам.

Из маточного раствора после синтеза по методике 2 удалось выделить монокристаллы комплекса [Ce(HPiv)<sub>3</sub>(НОСН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)][НОСН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>], для которого выполнен рентгеноструктурный анализ. Структура этого соединения – редкий пример моноядерного анионного карбоксилата, не содержащего мостиковых карбоксилатных групп, а протонированный МЕА выступает как монодентаный O-донорный лиганд.

Состав РЛК [Ln(HPiv)<sub>3</sub>(МЕА)<sub>x</sub>] подтвержден методами элементного и ИК анализов, а для характеристики состава образующихся гелей использована совокупность данных масс-спектрометрических методов (ЭС МС, МАЛДИ МС), ПМР, термического, элементного и ИК анализов. Гели представляют собой разнолигандные гидроксокомплексы с общей формулой [Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>(3-x-y)</sub>(Carb)<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub>(МЕА)<sub>w</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>], где значение коэффициентов x, y, w, z зависит от условий синтеза (исходных реагентов, их соотношения, природы растворителя), условий термообработки.

Прекурсоры на основе гелеобразных РЛК успешно использованы для получения текстурированных пленок CeO<sub>2</sub> методом МО CSD.

## СТЕРИЧЕСКИЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ РЗЭ С ДИАЗАДИЕНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

Черкасов А.В., Трифионов А.А., Фукин Г.К.

*Учреждение Российской академии наук Институт металлоорганической химии РАН им. Г.А. Разуваева,  
Нижний Новгород, Россия  
ach@iomc.ras.ru*

С целью изучения геометрических и энергетических аспектов строения диазидиеновых (DAD = [R<sup>1</sup>CNC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>R<sup>2</sup>]<sub>2</sub>, R<sup>1</sup> = CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>; R<sup>2</sup> = Me, iPr) комплексов РЗЭ нами проведены рентгеноструктурные исследования и DFT-расчеты (B3LYP/WTBS (для Y)/6-311G (для остальных атомов)). Для оценки стерических факторов нами был использован метод телесных углов лигандов [1], а исследование энергетических факторов проводилось с позиций топологической теории электронной плотности (теория «Атомы в молекулах» Р. Бейдера) [2].

Таблица 1. Геометрические и топологические характеристики комплексов РЗЭ.

Секция 1

Расстояние	$d_{\text{крист.}}, \text{Å}$	$d_{\text{ДФТ}}, \text{Å}$	$\rho(\mathbf{r}), \text{а.е.}$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}), \text{а.е.}$	$h_e(\mathbf{r}), \text{а.е.}$
{[DAD <sup>CH<sub>2</sub>, iPr</sup> ] <sub>2</sub> }Y(TГФ) <sub>2</sub> (μ-Cl) <sub>2</sub> Li(TГФ) <sub>2</sub> (1)					
Y-Cl	2.697	2.871	0.027	0.087	0.001
Y-N	2.235	2.255	0.072	0.254	-0.009
N-C(Ar)	1.427	1.443	0.259	-0.514	-0.232
N-C	1.394	1.418	0.268	-0.559	-0.259
{[DAD <sup>Me, iPr</sup> ] <sub>2</sub> }Y(TГФ) <sub>2</sub> (μ-Cl) <sub>2</sub> Li(TГФ) <sub>2</sub> (2)					
Y-Cl	2.655	2.898	0.025	0.084	0.001
Y-N	2.243	2.254	0.072	0.258	-0.009
N-C(Ar)	1.426	1.445	0.251	-0.473	-0.229
N-C	1.422	1.437	0.262	-0.523	-0.236
{[DAD <sup>Me, iPr</sup> ] <sub>2</sub> }Y(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (Li(ДМЭ) <sub>3</sub> ) <sup>+</sup> (3)					
Y-B	2.552	2.546	0.142	-0.066	-0.127
Y-N	2.168	2.218	0.076	-0.278	-0.011
N-C(Ar)	1.430	1.428	0.266	-0.551	-0.247
N-C	1.413	1.441	0.253	-0.476	-0.231
{[DAD <sup>Me, iPr</sup> ] <sub>2</sub> }Y{OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> }(TГФ)(ДМЭ) (4)					
Y-O	2.067	2.110	0.077	0.427	-0.002
Y-N	2.229	2.266	0.068	0.256	-0.007
N-C(Ar)	1.421	1.432	0.264	-0.539	-0.241
N-C	1.423	1.443	0.252	-0.466	-0.227

Как следует из таблицы 1, наибольшее расхождение в геометрических характеристиках наблюдается для расстояний Y-Cl, тогда как остальные длины связей воспроизводятся адекватно. Согласно теории Р. Бейдера, природа Y-Cl связи носит ионный характер ( $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$ ,  $h_e(\mathbf{r}) > 0$ ), в то время как взаимодействия с диазидиновыми лигандами являются промежуточными ( $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$ ,  $h_e(\mathbf{r}) < 0$ ). Степень заполнения координационной сферы в исследованных комплексах составляет 73-93%, что характеризует их как стерически насыщенные соединения.

Благодарности: работа поддержана Государственным Контрактом № P-337.

1. G.K. Fukin, I.A. Guzei, E.V. Baranov. *J. Coord. Chem.*, 2008, **61**(11), 1678-1688.
2. Bader R.F.W. *Atoms in molecules – a quantum theory*. 1990, Oxford University Press, Oxford.

### МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПАРООБРАЗОВАНИЯ РАЗНОЛИГАНДНЫХ ГЕКСАФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ ЦЗЭ С ПОЛИГЛИМАМИ

Макаревич А.М.<sup>1</sup>, Цымбаренко Д.М.<sup>1</sup>, Малкерова И.П.<sup>2</sup>, Алиханян А.С.<sup>2</sup>,  
Семянников П.П.<sup>3</sup>, Лысенко К.А.<sup>4</sup>, Кузьмина Н.П.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>4</sup>Институт элементорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН, Москва  
makarevich@inorg.chem.msu.ru

Разнолигандные гексафторацетилацетонаты ЦЗЭ с полиглимами [M(hfa)<sub>2</sub>(polyglyme)], polyglyme = [CH<sub>3</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub>], n > 2, широко используются в качестве летучих прекурсоров ЦЗЭ-содержащих фторидных и оксидных пленок. В данной работе рассматривается зависимость летучести и термической устойчивости этих разнолигандных комплексов (РЛК) от природы ЦЗЭ и нейтрального лиганда. В качестве объектов исследования выбраны РЛК с полиэфирами тетраглимом (n = 4, tetraglyme) и диглимом (n = 2, diglyme): [M(hfa)<sub>2</sub>(tetraglyme)], [M(hfa)<sub>2</sub>(diglyme)(H<sub>2</sub>O)] (M = Ca, Sr), [Ba(hfa)<sub>2</sub>(diglyme)<sub>2</sub>], а также комплексы [M(hfa)<sub>2</sub>(trigmo)]<sub>2</sub>, где trigmo = моноэфир триэтиленгликоля [HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>], M = Ca и Sr.

Процессы парообразования РЛК изучали эффузионным методом Кнудсена с анализом состава газовой фазы методом масс-спектрометрии с ионизацией электронным ударом (МС-ЭУ). Для всех РЛК установлен характер парообразования, определены значения парциальных давлений и величины энтальпий сублимации соединений, способных к конгруэнтному переходу в газовую фазу. Для РЛК [Ca(hfa)<sub>2</sub>(diglyme)(H<sub>2</sub>O)] выявлено влияние дегидратации на процесс парообразования. Установлены корреляции между летучестью РЛК, их строением в твердой фазе и термической устойчивостью.

Методом высокотемпературной МС-ЭУ изучен процесс термораспада РЛК [Ca(hfa)<sub>2</sub>(diglyme)(H<sub>2</sub>O)]. Определены основные стадии разложения металл-органических молекул Ca(hfa)<sub>2</sub>(diglyme), показана

определяющая роль паров воды в процессе термораспада. На основе экспериментальных данных и квантово-химического моделирования проведена оценка энергетических параметров процесса переноса фтора на ион кальция, приводящего к образованию фторидов.

### ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ, КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ ЛИГАНДОВ, СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ И СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭФФЕКТЫ В РАСТВОРАХ НИКЕЛЯ(II) И МЕДИ(II) С АМИНОКИСЛОТАМИ, ДИ- И ТРИПЕПТИДАМИ

Штырлин В.Г., Зявкина Ю.И., Гилязетдинов Э.М., Крутиков А.А., Бухаров М.С., Серов Н.Ю., Ильин А.Н., Мухтаров А.Ш., Захаров А.В.

*Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского федерального университета, Казань, Россия  
Valery.Shtyrlin@ksu.ru*

Исследование глубинных причин специфичности и селективности процессов в живой природе составляет крупнейшую проблему современного естествознания. Для решения этой проблемы существенно понимание природы и закономерностей слабых меж-лигандных и металл-лигандных взаимодействий, часто определяющих селективность процессов комплексообразования, широко распространенных в биологических системах. Отметим, что ионы металлов уже на первых ступенях биохимической эволюции могли контролировать селективность многих процессов путем координации к ним аминокислот и пептидов. Однако ключевые факторы, определяющие специфичность и селективность комплексообразования биометаллов с биолигандами, остаются недостаточно изученными. В настоящей работе рассмотрены результаты систематических исследований термодинамики образования, кинетики реакций замещения лигандов и особенностей строения комплексов в тройных системах никель(II) - *L/D*-гистидин (HisH) – *L*-аминокислота, медь(II) – *L/D*-гистидин – дипептид (глицилглицин, глицил-*L*-тирозин, *L*-тирозил-*L*-фенилаланин), медь(II) – *L/D*-гистидин – трипептид (глицилглицилглицин, глицилглицил-*L*-тирозин, глицил-*L*-гистидилглицин) и в соответствующих бинарных подсистемах при ряде температур методами рН-метрии, спектрофотометрии, ЭПР, ЯМ релаксации, остановленной струи и квантовой химии. Впервые установлена значимая стереоселективность в комплексообразовании Ni(Asp)(His)<sup>-</sup> с доминированием *мезо*-формы, объясненная за счет стабилизирующего *d*- $\pi$ -взаимодействия. Выявлены стереоселективные эффекты противоположного знака в образовании комплексных частиц Cu(His)(HisH)<sup>+</sup> и Cu(His)<sub>2</sub>, отнесенные за счет межлигандного водородного связывания в энантиомерно чистой форме первого комплекса и благоприятной аксиальной координации имидазольной группы в *мезо*-форме второго. Впервые обнаружена значимая стерео-селективность образования гетеролигандных комплексов меди(II) с энантиомерными ди- или трипептидами и *L*- или *D*-гистидином, объясненная с учетом электростатического отталкивания и водородного связывания между лигандами, *d*- $\pi$ -взаимодействия по аксиальной координате между медью(II) и ароматическим заместителем олигопептида, межлигандного  $\sigma$ -киннг-взаимодействия и трансвлияния депротонированного пептидного атома азота. Впервые установлены и интерпретированы стереоселективные эффекты в электронных спектрах поглощения, ЭПР спектрах, параметрах реакций обмена и замещения лигандов целого ряда зафиксированных комплексов. Справедливость отнесения обнаруженных эффектов стереоселективности подтверждена квантово-химическими расчетами по программе GAMESS методом DFT с учетом влияния среды. Полученные результаты сопоставлены с литературными данными. Выявлены основные факторы, определяющие стереоселективные эффекты комплексообразования, и закономерности в их зависимостях от природы центрального иона и лигандов.

### НОВЫЕ ПОЛИДЕНТАТНЫЕ ЛИГАНДЫ ДЛЯ ГЛУБОКОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Борисова Н.Е.<sup>1</sup>, Ерошкина Е.А.<sup>1</sup>, Евдокимов Д.В.<sup>1</sup>, Коротков Л.А.<sup>1</sup>, Лысенко К.А.<sup>2</sup>, Бабаин В.А.<sup>3</sup>, Решетова М.Д.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Химический факультет МГУ, Москва, Россия.*

<sup>2</sup>*ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова, Москва, Россия.*

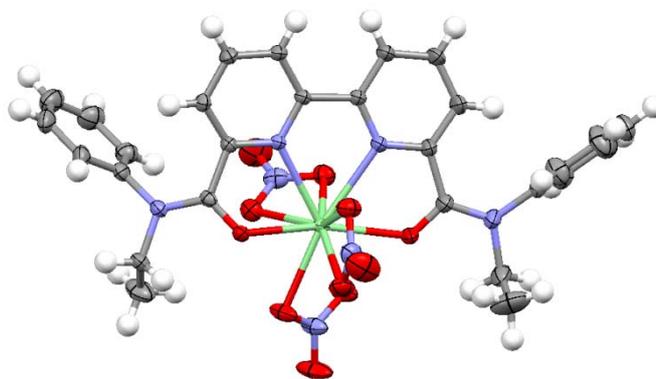
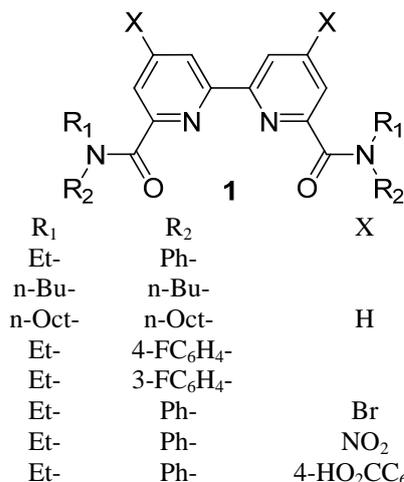
<sup>3</sup>*Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, С.-Петербург, Россия.*

*e-mail Borisova.nataliya@gmail.com*

Отделение минорных актиноидов (особенно америция и кюрия) от РЗЭ важная стадия всех современных методов переработки отработанного ядерного топлива. Основная цель представленной работы

## Секция 1

заключается в синтезе и исследовании экстракционных, а также осадительных свойств новых лигандов, основанных на амидах 2,2'-биридил-6,6'-дикарбоновой кислоты **1**.



Структура комплексов **1** с Tb, Gd и Ce

Мы синтезировали серию амидов **1** содержащих различные амидные группы, а также заместители в положениях 4 и 4'-пиридиновых колец, а также их комплексы с ионами РЗЭ и актиноидов. Реакции амидов **1** с ионами металлов были дополнительно изучены спектральными методами. Константы связывания ионов РЗЭ с амидами **1**, находятся в пределах диапазона  $4 < \lg \beta < 5$ , но селективности внутри ряда лантаноидов не наблюдается. Наиболее устойчивые комплексы образуются с амидом, содержащим одновременно алкильный и арильный заместители. Среди комплексов амидов, содержащих заместители в пиридиновом ядре, для Br-замещенного амида константы устойчивости выше в 5-10 раз, чем для незамещенного аналога. Структуры комплексов были исследованы РСА и моделированы методом DFT (PBE, cc-pvdZ). Структура комплексов схожа для всех амидов **1**, кроме амида, несущего карбоксифенильный заместитель, который способен к формированию полимерных структур из-за координации металлических ионов одновременно и карбоксилатной группой, и амидной псевдополостью 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоксамида. Разделение ионов РЗЭ от актиноидов в растворах изучено экстракционным методом из азотнокислых сред.

Исследование выполнено в рамках научно-образовательного центра «Супрамолекулярная химия переходных и пост-переходных металлов – новые материалы и приложения» при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» и РФФИ 10-03-01163.

### ДВУХЪЯДЕРНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МАРГАНЦА(II) С ТИОСЕМИКАРБАЗОМАМИ ПРОИЗВОДНЫХ САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА

Паламарчук О. В.<sup>a,b,c</sup>, Ревенко М.Д.<sup>a</sup>, Боурош П.Н.<sup>d</sup>, Клерак Р.<sup>b,c</sup>

<sup>a</sup>Молдавский государственный университет, Кишинев, Республика Молдова

<sup>b</sup>Университет Бордо I, Бордо, Франция

<sup>c</sup>CRPP- Научно-исследовательский центр "Paul Pascal" Бордо, Франция

<sup>d</sup>Институт прикладной физики Академии наук Молдовы,

Кишинев, Республика Молдова

[palamarciuc@usm.md](mailto:palamarciuc@usm.md)

Современная координационная химия позволяет синтезировать новые соединения с широким спектром полезных свойств. Особый интерес представляют соединения со свойствами молекулярных магнитов, гибридных материалов, катализаторов, биологически активные вещества. Свойства этих продуктов зависят как от природы металла и его степени окисления, так и от природы окружающего его органического лиганда. Возможность разнообразить круг использованных лигандов путем изменения их структуры и электронного состояния посредством варьирования заместителей, создает благоприятные условия для воздействия на структуру и свойства образующихся конечных координационных соединений. Одним из многосторонне изученных в последнее время классом органических лигандов являются тиосемикарбазоны, которые зарекомендовали себя хорошими предшественниками создания новых веществ с ценными медико-биологическими свойствами, аналитических реагентов, катализаторов и магнитных материалов. При этом природа металла образующего комплексы с тиосемикарбазонами имеет первостепенное значение. В

частности, соединения меди с тиосемикарбазами производных салицилового альдегида ( $H_2LR$ ) представляют собой интерес как антибактериальные агенты, в то время как ряд соединений железа(III) с этим типом лигандов обладают спиновым переходом и могут быть использованы для создания новых магнитных материалов. Несмотря на многообразие металлов использованных для комплексообразования с  $H_2LR$ , марганец относится к числу 3d-элементов, для которых хелаты с данной группой лигандов описаны недостаточно и носят эпизодичный характер. Мы предприняли детальное исследование процесса комплексообразования марганца с  $H_2LR$  в зависимости от условий синтеза, природы растворителя, pH среды, соотношения металл-лиганд, степени окисления исходного иона, природы аниона и заместителей в салицилальдегидном и тиосемикарбазидном фрагментах. В настоящем сообщении приводятся методы синтеза, кристаллическая структура и магнитные свойства соединений общей формулы  $Mn(LR) \cdot 3H_2O$ , где  $R = 5-H, OH, Me, OMe, Cl, Br, NO_2$  (5-замещенный салицилальдегидный фрагмент). Вещества получают при кристаллизации в отсутствие кислорода систем полученных после смешивания горячих растворов  $H_2LR$  в аммиаке (1:1) и солей марганца(II) в воде. Рентгеноструктурная расшифровка показала, что они имеют молекулярную димерную структуру, которая образуется за счет присоединения катиона  $[Mn(H_2O)_4]^{2+}$  к двухзарядному аниону  $[Mn(LR)_2]^{2-}$ . При этом используются два атома кислорода фенильного фрагмента в качестве мостиковых атомов. Органический лиганд ведет себя как двухосновная кислота и присоединяется к атому металла посредством O,N,S –набора координирующихся атомов. Таким образом истинная формула этих соединений будет  $[Mn(LR)_2Mn(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ . Межатомное расстояние Mn-Mn в димерах составляет от 3.395 до 3.478 Å и умеренно зависит от природы заместителя R. При низких температурах наблюдается обменное магнитное взаимодействие между парамагнитными центрами. Обсуждается влияние природы заместителя и особенностей строения димерного узла на природу магнитного обмена и на его параметры.

### СИНТЕЗ N-ДОНОРНЫХ ЛИГАНДОВ С ПИРАЗОЛЬНЫМ ФРАГМЕНТОМ И ИХ КОМПЛЕКСОВ С МЕДЬЮ И НИКЕЛЕМ

Курнос Н.М., Киселёв Ю.М.

*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия  
nikon.kurnosov@gmail.com*

Комплексы переходных металлов с различными N-донорными лигандами постепенно находят всё большее применение в качестве молекулярных переключателей, красителей для солнечных элементов, катализаторов. Варьировать свойства комплексов можно изменяя лигандное окружение металлического центра, т.е. используя новые лиганды или модифицируя уже существующие. В данной работе исследуются аналоги би- и трипиридиновых систем, содержащие легко модифицируемый пиразольный фрагмент. Хелатирующая способность полученных лигандов изучалась в соответствующих комплексах меди и никеля.

В работе с высокими выходами получены различные 2,6-бис(пиразолил)-пиридины (в том числе и несимметричные), причём выход сильно зависел от размера заместителей в пиразольном кольце [1]. Так для 3-трет-бутил,5-метил-пиразола выход составил всего 50-60%. Также были получены различные тиенил-пиразолы (3-тиенил и 1-тиенил) [2]. Получение 1-тиенил-пиразола проходило с относительно низким выходом, в качестве катализатора был использован йодид мели (I). Модификация полученных тиенил-пиразолов производилась по реакциям с 2-бромпиридином и ацетилхлоридом. Для селективного получения 1-ацетил,3-тиенил-производного использовался катализ хлоридом кобальта (II).

Получены различные комплексы синтезированных лигандов с солями никеля и меди.

Исследование полученных лигандов проводилось методами  $^1H$ -ЯМР-спектроскопии и масс-спектроскопии, комплексы изучали методами электронной спектроскопии и ЭПР.

*Работа поддержана РФФИ (проект 09-03-01041)*

1. Курнос Н.М., Синтез N-донорных лигандов, содержащих пиразольный фрагмент. Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2010».
2. Курнос Н.М., Тиенил-пиразолы как потенциальные лиганды. III Международная конференция «Химия гетероциклических соединений», посвящённая 95-летию со дня рождения профессора А.Н. Коста.

## ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАРБОКСИЛАТЫ ПАЛЛАДИЯ – ОТ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ К КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫМ НАНОМАТЕРИАЛАМ

Козицына Н.Ю., Нефедов С.Е., Якушев И.А., Столяров И.П., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И.  
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия  
nkoz@igic.ras.ru

Гетеробиметаллические материалы и катализаторы на основе палладия представляют академический и практический интерес для материаловедения и катализа. Традиционно такие материалы получают сплавлением металлических компонентов или соосаждением смесей соответствующих солей. В качестве альтернативы в настоящей работе предлагается заранее синтезировать координационное или металлоорганическое соединение, содержащее в одной молекуле благородный металл и металл-модификатор, и проследить контролируемым образом за его химическими превращениями в процессе приготовления катализатора.

В рамках этого подхода синтезирована и структурно охарактеризована методом РСА серия гетеробиметаллических комплексов палладия(II), в которых атомы Pd<sup>II</sup> связаны с атомами переходных (Mn<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>, Cu<sup>II</sup>, Ag<sup>I</sup>, Au<sup>III</sup>), пост-переходных (Zn<sup>II</sup>), щелочноземельных (Ca<sup>II</sup>, Sr<sup>II</sup>, Ba<sup>II</sup>) и редкоземельных (Ce<sup>IV</sup>, Nd<sup>III</sup>, Eu<sup>III</sup>, Sm<sup>III</sup>, Tm<sup>III</sup>, Yb<sup>III</sup>) металлов с ацетатными или пивалатными мостиковыми группами. В этих соединениях атом палладия прочно связан с атомом дополнительного металла карбоксилатными мостиками и находится на расстоянии, близком к сумме ковалентных радиусов, что обеспечивает сохранение близкого контакта между атомами Pd и дополнительного металла в ходе термических и окислительно-восстановительных превращений. Полученные гетерометаллические комплексы являются удобными исходными соединениями для синтеза каталитически активных нанокластеров и наноматериалов.

В докладе обсуждаются кристаллическая структура, термические и редокс-превращения указанных гетерометаллических комплексов, а также активность и селективность приготовленных из них катализаторов в реакциях избирательного гидрирования ацетилена в этилен, алкилирования изобутана и гидроолигомеризации бутенов и окислительного сочетания алкинов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (программы №№ 09-03-12114 и 09-03-00514), Фонда Президента РФ (НШ-65264.2010.3) и Программы № 3 Фундаментальных исследований Президиума РАН.

1. N.Yu. Kozitsyna, S.E. Nefedov, F.M. Dolgushin, N.V. Cherkashina, M.N. Vargaftik, I.I. Moiseev. *Inorg. Chim. Acta* **359** (2006) 2072–2086.
2. O.P. Tkachenko, A.Yu. Stakheev, L.M. Kustov, I.V. Mashkovsky, M. van den Berg, W. Grünert, N.Yu. Kozitsyna, Zh.V. Dobrokhotova, V.I. Zhilov, S.E. Nefedov, M.N. Vargaftik, I.I. Moiseev. *Catalysis Letters* **112** (2006) 155–161.
3. Н.Ю. Козицына, С.Е. Нефедов, Ж.В. Доброхотова, В.Н. Икорский, И.П. Столяров, М.Н. Варгафтик, И.И. Моисеев. *Росс. нанотехнологии* **3** (2008) 100–114.
4. S. E. Nefedov, N.Yu. Kozitsyna, N.S. Akhmadullina, N.V. Cherkashina, M.N. Vargaftik, I.I. Moiseev. *Inorg. Chem. Commun.* **14** (2011) 554–557.

## НОВЫЕ ТЕМПЛАТНЫЕ РЕАКЦИИ ТИОСЕМИКАРБАЗИДНОГО ФРАГМЕНТА

Ревенко М.Д.<sup>1</sup>, Паламарчук О.В.<sup>1</sup>, Клерак Р.<sup>2,3</sup>

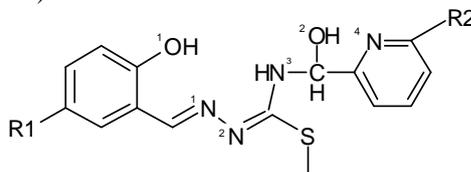
<sup>1</sup>Молдавский государственный университет, Кишинев, Республика Молдова <sup>2</sup>Университет Бордо I, Бордо, Франция

<sup>3</sup>CRPP- Научно-исследовательский центр "Paul Pascal" Бордо, Франция  
[revenco@usm.md](mailto:revenco@usm.md)

Интерес к координационной химии тиосемикарбазонов и их аналогов определяется эффектом усиления биологической активности после их координации к ионам некоторых металлам, оригинальными аналитическими и магнитными свойствами, которыми обладают образующиеся металлокомплексы. Тиоалкилированные производные этого класса органических веществ, весьма реакционноспособны, вступают в интересные металл-промотируемые реакции, которые порождают новые последовательности сочетания атомов и связей, необычные способы координации. Они служат незаменимыми прекурсорами в темплатных реакциях, важных для получения полидентатных и макроциклических лигандов, Основой этих реакции является конденсация второго карбонильного соединения по амидному концевому атому азота тиосемикарбазидного фрагмента. В данном сообщении приводятся новые типы темплатных реакций тиосемикарбазидного фрагмента

## Секция 1

на матрицах ионов никеля, меди(II) и марганца(III) на основе S-алкилизотиосемикарбазона салицилового альдегида и 2-формилпиридина. Первый тип сборки лиганда из указанных прекурсоров основан на *окислительно-восстановительных процессах* и обнаружен на матрице ионов меди(II). Другой путь появления новых лигандов представляет собой *реакция присоединения* 2-формилпиридина к исходному тиосемикарбазону с образованием гемиаминала и обнаружена в присутствии ионов Ni(II) и Mn(II) (последний окисляется до Mn(III) в процессе комплексообразования).



Образование подобной структуры придает карбонильному атому углерода характер  $sp^3$ -гибридизации, позволяет лиганду использовать более лабильно координационные возможности и в результате образуются полиядерные соединения. При комплексообразовании все вновь полученные лиганды связываются с центральным атомом как двух или трехзарядные анионы. Для образования связей с центральными ионами используются в первую очередь атомы фенольного гидроксила, концевые атомы азота тиосемикарбазидного фрагмента и атом азота пиридинового кольца. В таком варианте лиганд тетраденатен. В случае образования полиядерных соединений в координацию вовлекается и гемиаминальная OH- группа, которая выступает в качестве мостика. Выделены биядерные соединения меди(II) и никеля(II), а также гекса- и дека- ядерные комплексы марганца(III), установлена структура и исследованы магнитные свойства в зависимости от температуры. Для одного и того же металла, на количество парамагнитных центров в полиядерном комплексе влияет присутствие и положение заместителя в 2-формилпиридине. Обсуждаются возможные механизмы обнаруженных реакций.

### MIXED VALENCE BOROVANADATES

D. Venegas-Yazigi<sup>1,2</sup>, P. Hermosilla-Ibañez<sup>1,2</sup>, J. Costamagna<sup>1</sup>, A. Vega<sup>3</sup>, V. Paredes-García<sup>2,4</sup>,  
E. Le Fur<sup>5,6</sup>, E. Spodine<sup>2,7</sup>

<sup>1</sup> Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile, Santiago, Chile. USACH.

<sup>2</sup> CEDENNA, Santiago, Chile.

<sup>3</sup> Universidad Andres Bello, Departamento de Ciencias Químicas, Santiago, Chile.

<sup>4</sup> Departamento de Química, Universidad Tecnológica Metropolitana, Santiago, Chile.

<sup>5</sup> ENSCR, CNRS, UMR 6226, Rennes, France.

<sup>6</sup> Université Européenne de Bretagne, France.

<sup>7</sup> Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile, Santiago, Chile.  
diego.venegas@usach.cl

The research area of polyoxometalates has attracted many groups attention due to their properties in materials science, such as magnetic, electrochemical among others. These species are present generally as molecular entities. However, they can be functionalized with other molecules, ions to give materials with higher dimensionalities [1]. The increase of their dimensionality in the solid state, gives rise to different physicochemical properties which can be used in new materials. The polyoxovanadates have been studied because their interesting magnetic properties [2]. Another interesting family of polyoxometalates is the borovanadates polyanions. This family has not been extensively studied and their magnetic and electronic behaviour are very rich. The polyoxoborovanadates can be obtained in different sizes and boron/vanadium ratios. Moreover they can show different ratios of mixed valence states for the same cluster. In this work, we present the experimental and theoretical study of several mixed valence compounds derived from the  $[\text{B}_{12}\text{V}_{18}\text{O}_{60}\text{H}_6]^{n-}$  polyanion.

The authors thank FONDECYT 1080316 and Financiamiento Basal Program FB0807 for partial financial support. Authors acknowledge ECOS-CONICYT C08E02 International Project. This work was done under the LIA-MIF CNRS 836 Collaborative Program. PHI thanks MECESUP UCH 0601 and CONICYT AT-24100222 doctoral scholarships.

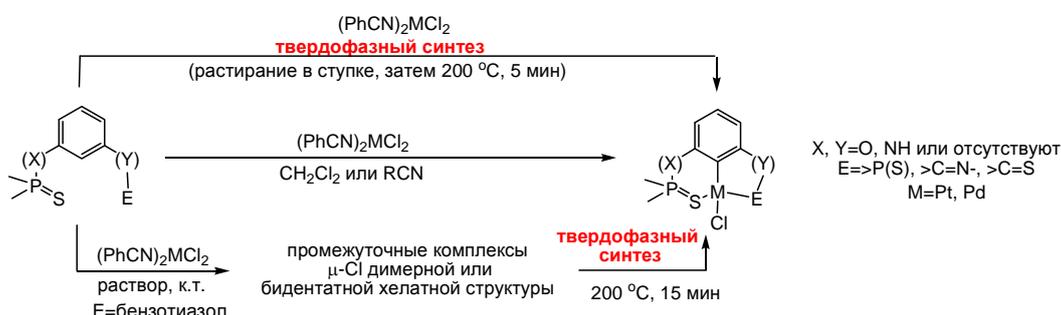
1. K. Brown, P.E. Car, A. Vega, D. Venegas-Yazigi, V. Paredes-García, M.G. Vaz, R. Allao, J-Y. Pivan, E. Le Fur, E. Spodine, *Inorg. Chim. Acta*, 2011, **367**, 21-28.
2. Muller, F. Peters, M.T. Pope; D. Gatteschi, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 239-272.

## ГИБРИДНЫЕ SCY-КОМПЛЕКСЫ Pd(II), Pt(II) С ТИОФОСФОРОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ. ПЕРВЫЙ ПРИМЕР ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА ПИНЦЕРНЫХ СТРУКТУР

Козлов В.А., Алексанян Д.В., Одинец И.Л.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия,  
odinets@ineos.ac.ru

В последнее время расширение областей применения пинцерных комплексов, где легко осуществимые структурные модификации позволяют направленно контролировать стерические и электронные свойства, привлекает к ним все больший интерес. При этом основное направление исследований смещается от симметричных YEY структур с одинаковыми донорными атомами и эквивалентными, обычно 5-членными, металациклами к несимметричным (гибридным) YEX аналогам, способным сочетать качества симметричных систем-прототипов или проявлять нетипичные свойства [1]. Тем не менее, общеизвестна сложность синтеза несимметричных лигандов пинцерного типа, что нивелирует достоинства получаемых металакомплексов. Нами разработаны простые реакционные схемы, позволившие эффективно осуществить синтез новых классов гибридных тиофосфорорганических SCY (Y=S\*,N) лигандов [2]. В рамках такой методологии, координирующие фрагменты могут быть непосредственно связаны с центральным ядром либо связаны с последним с помощью линкеров разного типа.



Нами впервые проведено прямое циклометаллирование SCY пинцерных лигандов в условиях твердофазного синтеза, позволяющее легко получать соответствующие пинцерные комплексы с конденсированными 5,5- или 5,6-членными металациклами (M=Pd,Pt). Прямое циклометаллирование может быть проведено и в растворе, где его скорость (от нескольких минут при 20°C до нескольких часов при 120°C) определяется природой металла и электронными свойствами координирующих групп. В случае 3-тиофосфорилоксибензальдиминов выявлен необычный пример окисления лиганда в координационной сфере палладия, где наряду с NCS-комплексами образуются изоструктурные продукты NCO-типа. Выходы продуктов, полученных в условиях твердофазного синтеза и в растворе, сопоставимы и колеблются в диапазоне 60-95%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 08-03-00508).

1. a) D. Morales-Morales, C.M. Jensen (eds.), *The chemistry of pincer compounds*, Elsevier, 2007. b) I. Moreno, R. SanMartin, B. Ines, M.T. Herrero, E. Domínguez, *Curr. Org. Chem.*, 2009, **13**, 878.
2. V.A. Kozlov, D.V. Aleksanyan, Yu.V. Nelyubina, K.A. Lyssenko, P.V. Petrovskii, I.L. Odinets, *Organometallics*, 2010, **29**, 2054 b) I. L. Odinets, D.V. Aleksanyan, V.A. Kozlov, *Lett.Org.Chem.*, 2010, **7**, 583. c) D.V. Aleksanyan, V.A. Kozlov, Y.V. Nelyubina, K.A. Lyssenko, L.N. Puntus, E.I. Gutsul, N.E. Shepel, A.A. Vasil'ev, P.V. Petrovskii, I.L. Odinets. *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 1535.

## СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ АГРЕГАЦИИ ГЛЮКОЗИЛЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ

Любимцев А.В.<sup>1</sup>, Сырбу С.А.<sup>1</sup>, Койфман О.И.<sup>1</sup>, Икбал З.<sup>2</sup>, Ханак М.<sup>2</sup>, Циглер Т.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет

<sup>2</sup>University Tuebingen, Germany

alexlyubimtsev@mail.ru

Фотодинамическая терапия (ФДТ) злокачественных опухолей переживает сегодня в мире бурное развитие, являясь принципиально новым методом в их лечении, основанным на способности фотосенсибилизаторов селективно накапливаться в ткани опухолей и при локальном воздействии лазерного облучения определенной длины волны генерировать синглетный кислород или кислородсодержащие свободные радикалы, которые вызывают гибель опухолевых клеток. Метод ФДТ выгодно отличается от традиционной лучевой и лекарственной терапии рака высокой избирательностью поражения опухолевой ткани, отсутствием тяжелых местных и системных осложнений и возможностью повторения лечебной процедуры. Также достоинство метода - возможность сочетания в одной процедуре лечения и флуоресцентной диагностики (ФД) опухолевого процесса.

Основное ограничение метода ФДТ – глубина действия лазерного излучения. Используемые в клинике препараты имеют спектр фотодинамического воздействия с максимумами в области 620 – 690 нм, в то время как максимальная проникаемость тканей находится в дальней красной и ближней ИК области (750 – 1500 нм). В настоящее время проводится направленный поиск фотосенсибилизаторов среди производных хлоринов, бактериохлоринов, пурпуринов, бензопорфиринов, нафтало- и фталоцианинов.

Ограничением применения соединений фталоцианинового ряда для ФДТ является их низкая растворимость в водных растворах. Кроме этого, эффективность действия фотосенсибилизатора зависит также от характера его агрегации в растворах.

Настоящее исследование посвящено обзору синтетических аспектов фталоцианиновых соединений, как используемых уже в ФДТ, так и имеющих перспективу такого использования, а также анализу характера агрегации этих соединений в различных растворителях. В частности, представлен синтез *тетра*- и *окта*-глюкозилзамещенных фталоцианинов цинка с различным расположением глюкозидных остатков, а также с глюкозидами различной природы.

Отмечены особенности получения исходных глюкозилфтalonитрилов, а также подобраны оптимальные условия их тетрамеризации.

На основании изучения электронных спектров поглощения растворов глюкозилзамещенных фталоцианинов цинка в различных растворителях сделаны выводы относительно влияния природы глюкозида, его положения и спейсера, связывающего фталоцианиновый и глюкозидный остатки, на характер агрегации этих соединений. Тем самым определены более предпочтительные представители данного ряда для последующих исследований в области их применения для ФДТ.

На основании проведенных исследований и литературных данных по синтезу и свойствам потенциальных фотосенсибилизаторов фталоцианинового ряда определены дальнейшие пути их направленного синтеза.

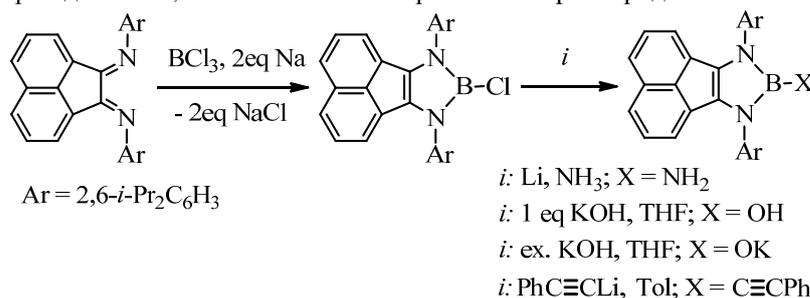
Финансовая поддержка: Грант DFG ZI:338/8-1 и грант РФФИ № 10-03-00967.

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ БОРА С 1,2-БИС[(2,6-ДИИЗОПРОПИЛФЕНИЛ)ИМИНО]АЦЕНАФТЕНОМ

Маркина О.В., Лукоянов А.Н., Федюшкин И.Л.

Учреждение Российской академии наук Институт металлоорганической химии  
им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия  
igorfed@iomc.ras.ru

Первое соединение бора с 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенем (dpp-BIAN) было получено в 2002 году группой канадских ученых под руководством Дженкинса [1]. Это соединение представляет собой координационный комплекс с нейтральным лигандом dpp-BIAN. Атом бора находится в  $sp^3$ -гибридном состоянии. Нами были получены комплексы dpp-BIAN с бором, в которых лиганд находится в форме дианиона, а атом-комплексобразователь  $sp^2$  гибридизован.



Атом бора и атомы дииминового кольца лиганда лежат в одной плоскости, атомы заместителя X выходят из плоскости гетероциклического фрагмента незначительно: двугранный угол не превышает 5°. Это отличает борные комплексы от аналогичных алюминиевых, у которых атом алюминия имеет тетраэдрическое окружение [2,3]. Отличительной особенностью полученных комплексов бора от комплексов других элементов с дианионом dpp-BIAN является их стабильность на воздухе. Комплекс (dpp-BIAN)BCl инертен по отношению к воде, гидриду калия, ацетону, фенилацетилену.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (ГК № П2449 от 19.11.2009).

1. H.A. Jenkins, C.L. Dumaresque, D. Vidovic, J.A.C. Clyburne, *Can. J. Chem.*, 2002, 80, 1398–1403.
2. A.N. Lukoyanov, I.L. Fedushkin, H. Schumann, M. Hummert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2006, 632, 1471–1476.
3. А. Н. Лукоянов, И.Л. Федюшкин, М. Хуммерт, Г. Шуман, *Изв. АН .Сер. хим.*, 2006, 3, 1–7.

**СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ АЦЕТАМИДАТОВ Pt(III) СОСТАВА  
Pt(2,2'-bipy)(NHCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> и Pt(1,10-phen)(NHCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>**

Федотова Т.Н., Александров Г.Г., Кузнецова Г.Н.

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

*karetrn@list.ru*

Исследовали взаимодействие биядерного ацетамидата Pt(III) [Pt<sub>2</sub>(NHCOCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>] (**1**) с хелатирующими 2,2'-bipy и 1,10-phen, которые являются более стереохимически жесткими лигандами по сравнению с En, для которого ранее получен [Pt<sub>2</sub>En<sub>2</sub>(NHCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-NHCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>. При взаимодействии [Pt<sub>2</sub>(NHCOCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>] с бипиридилом и фенантролином (с предварительным осаждением атомом хлора AgNO<sub>3</sub>) получены полиядерные «платиновые сини» состава Pt(bipy)(NHCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> и Pt(phen)(NHCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>, в которых степень окисления атомов платины формально +3. Но в видимой области электронных спектров поглощения (ЭСП) водных растворов этих соединений наблюдаются полосы поглощения с переносом заряда, характерные для смешановалентного состояния металлоцентра. Перекристаллизацией «синей» из воды получены биядерные ацетамидаты Pt(III) желтого цвета, [Pt<sub>2</sub>(bipy)<sub>2</sub>(μ-NHCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NHCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**I**) и [Pt<sub>2</sub>(phen)<sub>2</sub>(μ-NHCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NHCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**II**) и «сини» одинакового с **I** и **II** состава Pt(L)(NHCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> (L=bipy или phen). При взаимодействии «синей» с HCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (или HNO<sub>3</sub>) наблюдается деструкция и перестройка в комплексы Pt(II) [Pt(bipy)<sub>2</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ([Pt(bipy)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) (**III**) и [Pt<sub>2</sub>(phen)<sub>4</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (**IV**). Получение комплексов **I-IV** из водных растворов «синей» соответствует известным данным о высокой окислительной способности «платиновых синей», способных окислять воду до O<sub>2</sub>, с восстановлением платины до состояния Pt(II).[1,2]. Строение комплексов **I-IV** установлено рентгеноструктурным анализом. В кристалле [Pt<sub>2</sub>(phen)<sub>4</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> комплексные катионы [Pt(phen)<sub>2</sub>] образуют биядерные супрамолекулярные архитектуры за счет стэкинг-взаимодействия между соответствующими парами фенантролиновых лигандов параллельных между собой и находящимися в димере в практически заслоненной конфигурации (среднее расстояние между плоскостями фенантролиновых групп в биядерном фрагменте [Pt<sub>2</sub>(phen)<sub>4</sub>] около 3,6Å). Двухзарядные комплексные катионы в обоих комплексах **I** и **II** имеют близкое строение, с двумя фрагментами Pt(L), связанными связью Pt-Pt (2,6191(6)Å в **I** и 2,6224(8)Å в **II**, соответственно.) и двумя цис-мостиковыми ацетамидатными лигандами. Два других ацетамидатных лиганда координируют с атомом платины концевым образом. Молекулы бипиридила (и фенантролина) присоединяясь по N,N-бидентатному типу с образованием металлоциклов, занимают одновременно экваториальное и аксиальное положения, при этом связи Pt – N<sub>акс</sub> = 2,14Å, Pt – N<sub>экв</sub> = 2,07Å. Следует отметить, что присутствие аксиально-координированных (транс- к связи Pt –Pt) хелатных phen (bipy) в структуре приводит к существенному «скручиванию» комплексов относительно связи платина-платина, т.е. конформация заместителей при атомах платины близка к скрещенной.

1. В.Lippert. *Pure and Appl.Chem.* 1990, **62**, 1075-1079
2. К.Matsumoto, Т.Watanable. *J.Am.Chem.Sos.* 1986, **108**, 1308-1313

**ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>  
С L-ЦИСТИНОМ И DL-ГОМОЦИСТИНОМ В СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ**

Петров А.И., Головнев Н.Н., Лешок А.А.

*Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия*

sfupetrov@gmail.com

Палладий, платина и их комплексные соединения играют большую роль в химической промышленности, медицине, материаловедении, катализе и аналитической химии. Изучение комплексообразования S-донорных аминокислот с металлами платиновой группы (МППГ) важно для понимания их поведения в растворах, включая биологические системы. Взаимодействие дисульфидных лигандов с металлами платиновой группы практически не изучено. Для оценки комплексообразования лигандов, содержащих C-S-S-C-группировку, с Pt(II) удобными моделями соответственно являются L-цистин и более лабильные комплексы Pd(II). Изучение взаимодействия Pd(II) с аминокислотами представляет самостоятельный интерес, так как образующиеся комплексы могут проявлять биологическую активность. В сильноокислых растворах комплексообразующая способность -COOH и -NH<sub>3</sub><sup>+</sup> групп понижается, что позволяет рассматривать цистин, как преимущественно S-донорный лиганд. Это должно существенно повысить его избирательность по сравнению, с тиоамидами, играющими большую роль в химии и технологии МППГ.

## Секция 1

В данной работе спектрофотометрическим методом изучена термодинамика и кинетика взаимодействия L-цистина ( $\text{H}_2\text{CysS}$ ) и DL-гомоцистина ( $\text{H}_2\text{HOMO}$ ) с  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  в солянокислых растворах.

Комплексообразование исследовали спектрофотометрическим методом (UV-Vis спектрофотометр Thermo Vision 300) в условиях образования монокомплекса ( $C_{\text{Pd}} > C_{\text{L}}$ ), кинетические измерения проводили в условиях псевдопервого порядка. Для расчета скоростей реакций в 0,5 М HCl при 385 нм использованы  $\epsilon_1 = 5000 \pm 300$  для цистинового монокомплекса и  $\epsilon_1 = 3600 \pm 300$  для гомоцистинового монокомплекса, полученные из результатов изучения равновесий при этих условиях.

Исходя из анализа зависимости условных констант устойчивости от  $[\text{H}^+]$  и  $[\text{Cl}^-]$  комплексам приписаны следующие составы:  $[\text{PdCl}_3(\text{H}_4\text{CysS})]^+$  и  $[\text{PdCl}_2(\text{H}_3\text{HOMO})]$ . Установлена монодентатная координация цистина через атом серы, обсуждены возможные способы координации гомоцистина.

Строение моноцистинового комплекса подтверждено квантовохимическими расчетами в программе GAMESS US методом DFT/PBE0 в базе def2-tzvp. Для учета неспецифической сольватации использовали метод C-PCM, ван-дер-ваальсовый радиус атома палладия принят равным 1,63 Å. Анализ рассчитанных колебательных частот показывает, что данный комплекс не является переходным состоянием. Проведено отнесение рассчитанных методом TD-DFT/PBE0 электронных переходов.

Скорость реакции находили по начальному линейному участку кинетической кривой как предельный наклон. Кинетическое уравнение в случае цистина:  $\text{rate} = k'[\text{Pd}][\text{H}_4\text{CysS}][\text{Cl}^-]^{-0.86}$ , в случае гомоцистина:  $\text{rate} = k'[\text{Pd}][\text{H}_4\text{HOMO}][\text{Cl}^-]^{-0.82}[\text{H}^+]^{-0.62}$ . Анализ активационных параметров показывает, что реакции протекают по ассоциативному механизму.

Авторы благодарят отдел высокопроизводительных вычислений ИКИТ СФУ за предоставление вычислительных ресурсов.

## SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CRYSTAL STRUCTURES OF TETRANUCLEAR OXOVANADIUM SCHIFF BASE COMPLEXES

Dragancea D.<sup>1</sup>, Hauser J.<sup>2</sup>, Carella L.<sup>3</sup>, Decurtins S.<sup>2</sup>, Rentschler E.<sup>3</sup>

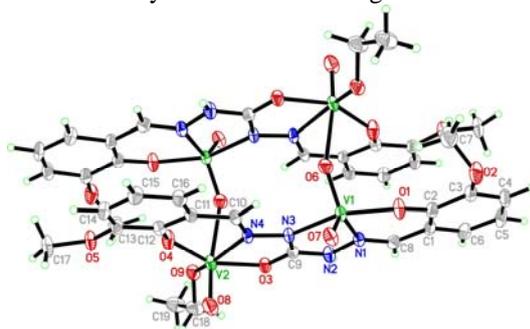
<sup>1</sup>Institute of Chemistry, Academy of Sciences of Moldova, Chisinau, Moldova

<sup>2</sup>Department of Chemistry, University of Bern, Bern, Switzerland

<sup>3</sup>Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, University of Mainz, Germany

[ddragancea@gmail.com](mailto:ddragancea@gmail.com)

The coordination chemistry of vanadium involving N-O donor ligands has attracted much interest of inorganic and bioinorganic chemists in recent years. Owing to the presence of different kinds of potential donor sites, we selected carbohydrazones as building blocks in the self-assembly of polynuclear compounds.



Tetranuclear complexes (**1–3**) were synthesized from the reaction of  $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{acac})_2]$  with  $\text{H}_4\text{L}^{1-3}$  in 1:2 molar ratio ( $\text{H}_4\text{L}$  is the general abbreviation of Schiff base ligands derived from the condensation of carbohydrazide with either salicyl aldehyde ( $\text{H}_4\text{L}^1$ ) or its 3-methoxy- ( $\text{H}_4\text{L}^2$ ) or 3,5-di-tert-butyl ( $\text{H}_4\text{L}^3$ ) substituted derivatives) in methanol or ethanol. During this reaction, vanadium(IV) is oxidized by oxygen of air and vanadium(V) compounds with the compositions  $[(\text{VO}_2)(\text{VO})(\text{CH}_3\text{O})(\text{HL}^1)]_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$  (**1**),  $[(\text{VO}_2)(\text{VO})(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{HL}^2)]_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (**2**),  $[(\text{VO}_2)(\text{VO})(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{HL}^3)]_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (**3**) were isolated.

The new clusters were characterized by IR and NMR spectroscopy, X-Ray diffraction, EPR and electrochemical measurements. There are two common structural features in the two oxovanadium complexes. They represent cyclic tetranuclear oxovanadium complexes where two  $\{\text{OV}^{\text{V}}(\mu\text{-O})\text{V}^{\text{V}}\text{O}\}^{4+}$  cores are bridged by diazine fragment  $-\text{N}-\text{N}-$  of Schiff base ligands. The coordination geometry at the two different vanadium atoms varies: a distorted octahedral geometry is found for the sixfold coordinated  $\text{V}^{\text{V}}$ -ion whereas a square-pyramidal/trigonal-bipyramidal one is found for the fivefold coordinated  $\text{V}^{\text{V}}$ -ion.

This work was supported by the DAAD (postdoctoral fellowship for D.D.) and Swiss National Science Foundation (SCOPES IZ73Z0\_127925).

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДОФАЗНОГО ТЕРМОЛИЗА СЕРИИ НОВЫХ БИЯДЕРНЫХ ПИВАЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ 3d-ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И РЗЭ

Коротеев П.С., Гольдберг А.Е., Кискин М.А., Ефимов Н.Н., Михайлов А.А., Доброхотова Ж.В., Еременко И.Л.  
*Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии  
 им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский проспект, 31, Москва, Россия  
 zhdobro@yandex.ru*

Полиядерные молекулярные системы являются достаточно новыми объектами в разделе материаловедения. Исследования в области такого рода систем открывают не только широкие возможности в сфере решений фундаментальных вопросов химии и физики соединений этого класса, но и позволяют вплотную подойти к реальному конструированию материалов на их основе. В работе рассматриваются пивалатные производных металлов в качестве молекулярных предшественников сложных оксидов.

Показано, что реакции «чистых» пивалатов лантаноидов  $\text{Ln}_2(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_6$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) с биядерными пивалатными комплексами  $\text{M}_2(\text{Piv})_4(\text{L})_2$  ( $\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}$ ;  $\text{L} = 2,2'$ -bpy, 1,10-phen) приводят к образованию новых биядерных гетерометаллических комплексов. Была получена серия гетерометаллических соединений, структура которых установлена методом PCA:  $\text{CoLn}(\text{Piv})_5(\text{H}_2\text{O})(2,2'$ -bpy) ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$ );  $[\text{NiLn}(\text{Piv})_5(\text{H}_2\text{O})(2,2'$ -bpy)] $\cdot 2\text{HPiv}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$ );  $\text{CuLn}(\text{Piv})_5(\text{HPiv})(2,2'$ -bpy) ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$ );  $[\text{CoGd}(\text{Piv})_5(\text{HPiv})(1,10\text{-phen})]\cdot \text{MeCN}$ ;  $[\text{CuGd}(\text{Piv})_5(1,10\text{-phen})]\cdot \text{MeCN}$ ;  $[\text{ZnEu}(\text{Piv})_5(1,10\text{-phen})]\cdot \text{MeCN}$  и  $[\text{CoEu}(\text{Piv})_5(\text{H}_2\text{O})(1,10\text{-phen})]\cdot \text{MeCN}$ . Исследован твердофазный термолиз комплексов в инертной и окислительной атмосфере.

В инертной атмосфере термолиз комплексов  $\text{CoLn}(\text{Piv})_5(\text{H}_2\text{O})(2,2'$ -bpy) (температура кипения 2,2'-бипиридина – 273 °С) приводит к образованию летучего кобальтсодержащего интермедиата,  $\text{Co}_8(\mu_4\text{-O})_2(\text{Piv})_{12}$ , и формированию в твердом продукте разложения оксидов РЗЭ. Для комплексов с 1,10-фенантролином (температура кипения – 360 °С) факт образования летучего  $\text{Co}_8(\mu_4\text{-O})_2(\text{Piv})_{12}$  не отмечался. Разложение никельсодержащих комплексов проходит по несколько иному механизму, продуктом термолиза является смесь фаз Ni и  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ . Для медьсодержащих комплексов отмечается четкое разделение стадий удаления низкокипящих и высококипящих лигандов. Термолиз комплексов на воздухе носит деструктивно-окислительный характер. Для комплексов с одним и тем же РЗЭ в металлоостове и с одним и тем же N-донорным лигандом термическая стабильность кобальтсодержащих комплексов выше, чем никель- и медьсодержащих. Для самарийсодержащих комплексов температура начала термического разложения определяется природой координированного лиганда и наличием сольватных молекул, тогда как температура разрушения металлоостова определяется природой 3d-металла. В соответствующих парах (самарий и гадолиний) термическими более стойкими являются комплексы, содержащие гадолиний. Показано, что твердофазный термолиз на воздухе приводит к формированию в твердом продукте кобальтатов ( $\text{LnCoO}_3$ ) и купратов ( $\text{Ln}_2\text{CuO}_4$ ) самария, гадолиния и европия, для никельсодержащих комплексов в продукте термолиза на воздухе присутствуют оксиды РЗЭ и NiO, такая же картина наблюдается для комплекса  $[\text{ZnEu}(\text{Piv})_5(1,10\text{-phen})]\cdot \text{MeCN}$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК 850), Совета по грантам президента РФ (НШ-8503.2010.3, НШ-3672.2010.3) и РФФИ (проект № 11-03-00644).*

## АДДУКТЫ ЦИМАНТРЕНКАРБОКСИЛАТОВ Pr, Eu, Sm и Gd С ПИРИДИНОМ. СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА, ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ

Коротеев П.С., Доброхотова Ж.В., Кискин М.А., Моторнова М. С., Новоторцев В.М.  
*Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Москва, Россия  
 pskoroteev@list.ru*

Полиядерные координационные соединения на основе 3d- и 4f-элементов представляют интерес как с точки зрения фундаментальных исследований, так и в перспективе применения этих веществ в качестве прекурсоров функциональных материалов. Хорошо известны гетерометаллические комплексы на основе карбоксилатов и β-дикетонатов 3d-металлов и РЗЭ, а также с полидентатными основаниями Шиффа. В то же время число 3d-4f-карбоксилатов, в которых переходный металл входит в состав металлоорганического фрагмента, ограничивается лишь несколькими примерами, а именно, комплексами ряда РЗЭ с карбоксильными производными ферроцена [1,2,3].

Получены ранее не описанные изоструктурные биядерные цимантренкарбоксилаты РЗЭ  $[\text{Ln}_2(\mu\text{-O}, \eta^2\text{-OOCsum})_2(\mu_2\text{-O}, \text{O}'\text{-OOCsum})_2(\eta^2\text{-OOCsum})_2(\text{py})_4]_2\text{py}$ ,  $\text{Ln} = \text{Pr}$  (1),  $\text{Sm}$  (2),  $\text{Eu}$  (3),  $\text{Gd}$  (4),  $\text{Cym} = (\eta^5\text{-$



температуре. Обнаружено, что реакция протекает достаточно медленно, а концентрация платины составляет  $(5\div 10)\times 10^{-5}$  моль/г. Строение полученного продукта подтверждено методами ИК и РФЭС. Предварительное изучение каталитических свойств платины, закрепленной на винилсодержащем кремнеземе, показало, что она может быть использована в качестве катализатора реакции гидросилилирования винилсилоксанов и кетонов.

Исследования проведены при поддержке РФФИ (грант № 09-03-00341а).

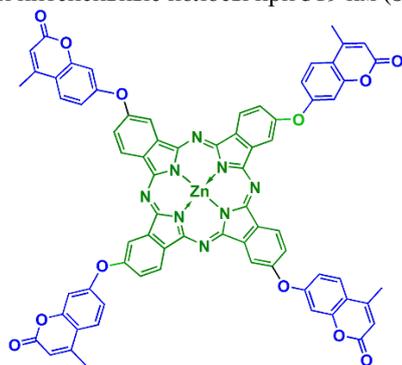
1. В. Marciniak, Н. Maciejewski, С. Pietraszuk, Р. Pawluć. *Advances in Silicon Science* / Ed. В. Marciniak. Springer, 2009, **1**, 398 p.
2. В.Б. Пухнарович, Э. Лукевиц, Л.И. Копылова, М.Г. Воронков. *Перспективы гидросилилирования* / Под ред. Э. Лукевица. Рига: Инст. орг. синтеза ЛатвАН, 1992, 383 с.
3. Д.А. де Векки, Е.А. Кучаев. *Ж. общ. химии*, 2009, **79**, 1647-1658.

### СИНТЕЗ ТЕТРА(4-МЕТИЛ-7-ОКСИКУМАРИН)ФТАЛОЦИАНИНА ЦИНКА И ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

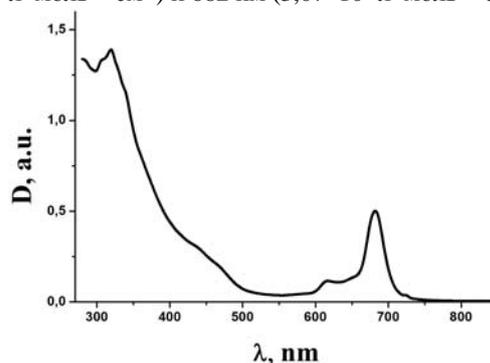
Зиминов А.В., Буков В.А., Алексеев С.А., Пехтерева К.В., Юрпе Т.А., Рамш С.М.  
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., д.24  
E-mail: ziminov@inbox.ru

Комплексы металлов с замещенными фталоцианинами широко исследуются в связи с потенциальным применением в оптоэлектронике, медицине, катализе [1]. В последнее время большое внимание уделяется мультихромовым системам на основе фталоцианинов и ряда флуорофоров, например, производным оксикумарина [2], родамина [3], поскольку в таких системах возможен перенос энергии возбуждения с периферийного хромофора на центральное ядро, что в свою очередь, должно существенно влиять на люминесцентные характеристики. В связи с этим нами был синтезирован тетра(4-метил-7-оксикумарин)фталоцианин цинка и начато изучение его спектральных характеристик. Синтез осуществляли в несколько стадий: 1) О-нуклеофильным замещением нитрогруппы в 4-нитрофталодинитриле 7-окси-4-метилкумарином в ДМФА в присутствии  $K_2CO_3$ ; 2) сплавлением 4-метил-7-(3',4'-дицианофенокси)кумарина с ацетатом цинка. Очистку продукта проводили переосаждением этанолом из раствора ДМФА. Строение полученных соединений было подтверждено данными ЯМР  $^1H$ , ИК, УФ-спектроскопии, элементного анализа. Комплекс темно-зеленого цвета, растворим в ДМСО, ДМФА.

В спектре поглощения раствора тетра(4-метил-7-оксикумарин)фталоцианина цинка в ДМФА наблюдаются интенсивные полосы при 319 нм ( $\epsilon=8,49\cdot 10^4$  л\*моль $^{-1}$ \*см $^{-1}$ ) и 682 нм ( $3,07\cdot 10^4$  л\*моль $^{-1}$ \*см $^{-1}$ ).



Тетра(4-метил-7-оксикумарин)фталоцианин цинка и его спектр поглощения в ДМФА ( $c=1,64\cdot 10^{-5}$  моль/л)



Полоса в области 300-500 нм значительно уширена, по сравнению с полосой Сорэ для незамещенного фталоцианина цинка. Мы связываем это с наложением полос как фталоцианинового, так и кумаринового фрагментов. Обнаружена достаточно интенсивная флуоресценция гетероароматических фрагментов цинкового комплекса. Исследования фотолуминесценции в растворителях различной химической природы продолжаются.

1. J. Jiang et al. *Struct Bond*, 2010, **135**, 1-323.
2. M. Camur, A.R. Ozkaya, M. Bulut. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2009, **13**, 691-701.
3. N. Kuznetsova, D. Makarov, V. Derkacheva, L. Savvina, V. Alekseeva, L. Marinina, L. Slivka, O. Kaliya, E. Lukyanets. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2008, **200**, 161-168.

**РЕЗУЛЬТАТЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ  
СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ В СИСТЕМЕ  
ЖЕЛЕЗО(II),(III) – АЛЮМИНИЙ(III) – ВОДА – ХЛОРИД-ИОН**

Сорокина И.Д., Дресвянников А.Ф., Назмутдинов Р.Р., Зинкичева Т.Т.  
*Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия*  
[sd irena@mail.ru](mailto:sd irena@mail.ru)

Перспективным объектом для исследования являются системы на основе оксидов железа и алюминия, которые могут использоваться в качестве коагулянтов для осветления воды, а также прекурсора для получения сорбентов. Известно, что присутствие алюминия(III) позволяет стабилизировать соотношение Fe(II)/Fe(III) в системе, которое используется, например, в гальванотехнике при приготовлении электролитов железнения.

Полиядерные и гетероядерные соединения, образующиеся в системах Fe(II), Al(III), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup> – H<sub>2</sub>O – OH<sup>-</sup>; Fe(II), Al(III), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup> – H<sub>2</sub>O – OH<sup>-</sup>, NH<sub>3</sub>; Fe(II), Fe(III), Al(III), Cl<sup>-</sup> – H<sub>2</sub>O – OH<sup>-</sup> до настоящего времени идентифицированы недостаточно полно, и описание их свойств носит противоречивый характер.

Методами потенциометрии, ЯМР, ДТА, ЯГР, ИК-спектроскопии и РФА установлен химический, фазовый состав систем Fe(II),(III), Al(III), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup> – H<sub>2</sub>O – OH<sup>-</sup>, NH<sub>3</sub> и определены условия образования гетероядерных комплексов. Обнаружено, что взаимодействие элементарного алюминия с раствором хлорида железа(III) позволяет получить в растворе гетероядерные координационные соединения железа и алюминия с общей формулой [Fe<sub>m</sub>Al<sub>n</sub>Cl<sub>k</sub>(OH)<sub>q</sub>]<sup>2m+3n-k-q</sup>, где значения m, n, k, q – определяются концентрациями компонентов и pH раствора.

Для описания структуры некоторых полигетероядерных комплексов Fe(II),(III)/Al(III) применялись методы квантовохимического моделирования. Расчеты проводились полуэмпирическим методом PM3 в рамках теории функционала плотности с использованием программного пакета Gaussian 09. Влияние среды учитывалось на основе модели РСМ. Получена оптимальная геометрия аква- и аквагидроксокомплексов Al(III), Fe(III) и Fe(II), проанализирована термодинамическая возможность образования из них полигетероядерных структур. Особое внимание уделялось описанию различных типов мостиковой координации с участием гидроксил- и хлорид-ионов и исследованию относительной стабильности различных конформационных изомеров. Квантовохимическое моделирование опиралось в значительной степени на стехиометрический состав комплексов, установленный по данным элементного анализа.

Элементный анализ показывает, что все полученные координационные соединения обладают определенной стехиометрией, зависящей от способа их получения. Установлено, что гетероядерные координационные соединения [FeAl<sub>2</sub>(OH)<sub>5</sub>]Cl<sub>3</sub> и [Fe<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>(OH)<sub>15</sub>]Cl<sub>3</sub>, обладающие высокой коагулирующей способностью, могут быть получены только путем взаимодействия элементарного алюминия и раствора хлорида железа(III) определенной концентрации. Выявлено, что процесс синтеза неорганического продукта – железо-алюминиевого коагулянта представляет собой совокупность сопряженных реакций превращения редокс-форм железа, ионизации алюминия и выделения водорода. Зафиксирован эффект саморазогрева реакционной смеси, сопровождающий восстановление ионов железа(III) при контакте с алюминием и образованием полигетероядерных комплексов алюминия и железа.

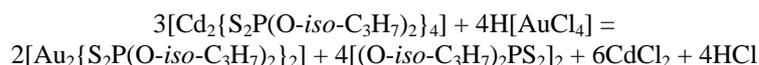
**ИССЛЕДОВАНИЕ ХЕМОСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ  
ДИ-ИЗО-ПРОПИЛДИТИОФОСФАТНОГО КОМПЛЕКСА КАДМИЯ В ОТНОШЕНИИ  
ЗОЛОТА(III) В КИСЛЫХ СРЕДАХ**

Корнеева Е.В., Иванов А.В.  
*Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск, Россия*  
[evgkorneeva@rambler.ru](mailto:evgkorneeva@rambler.ru)

Решение задач по извлечению и концентрированию благородных металлов из разбавленных технологических растворов предполагает поиск новых высокоэффективных хемосорбентов. Ранее нами сообщалось о способности диалкилдитиокарбаматных комплексов к хемосорбционному связыванию золота(III) из растворов [1, 2]. Поскольку диалкилдитиофосфаты (**Dtph**) также характеризуются низкими значениями ПР, устойчивостью в кислых средах, высокой концентрацией дитиогрупп, развитой поверхностью и могут проявлять избирательность при связывании металлов из растворов сложного состава, представляло интерес исследовать Dtph комплексы в качестве хемосорбентов.

В работе изучено взаимодействие биядерного O,O'-ди-изо-пропилдитиофосфатного комплекса кадмия, [Cd<sub>2</sub>{S<sub>2</sub>P(O-iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>4</sub> с растворами AuCl<sub>3</sub> в 2М HCl. Показано, что гетерогенная реакция связывание

золота(III) сопровождается его восстановлением до золота(I) за счет окисления части DtpH групп в соответствующий дисульфид:



Сорбцию золота(III) проводили в статическом режиме, к сорбенту (100 мг) приливали 10 мл раствора  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$  с концентрацией  $\text{Au}^{3+}$  3.0 мг/мл и перемешивали в течение 60 минут при комнатной температуре. Затем определяли остаточную концентрацию золота в растворе, степень извлечения (S,%) составила 79.45% от теоретической. По данным РСА в качестве индивидуальной формы связывания золота идентифицирован полиядерный DtpH комплекс золота(I) состава  $([\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}-\text{iso}-\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2])_n$ . Показано, что основной структурной единицей комплекса являются биядерные молекулы  $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}-\text{iso}-\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2]$ , в которых оба DtpH лиганда выполняют мостиковую функцию, в результате чего образуются восьмичленные металлоциклы  $[\text{Au}_2\text{S}_4\text{P}_2]$ . Геометрия циклов может быть аппроксимирована конформациями “кресло”. Одна половина обсуждаемых биядерных молекул структурно неэквивалентна по отношению к другой, соотносясь как конформационные изомеры (далее молекулы «А» и «В»). Дальнейшая структурная самоорганизация комплекса на супрамолекулярном уровне осуществляется за счет слабых вторичных взаимодействий между атомами золота соседних димерных молекул, что приводит к образованию полиядерных цепей кластерного типа  $(\dots\text{A}\dots\text{B}\dots\text{A}\dots\text{B}\dots)_n$ . Междимерные расстояния  $\text{Au}\dots\text{Au}$ , составляющие 3.027 Å ( $\text{Au}_1\dots\text{Au}_3$ ) и 3.086 Å ( $\text{Au}_2\dots\text{Au}_4$ ), также как и внутримерные 2.937 Å (димер «А») и 3.118 Å (димер «В») существенно меньше суммы ван-дер-Ваальсовых радиусов двух атомов золота (3.32 Å).

Для определения оптимальных условий регенерации сорбированного золота термические свойства полученного комплекса были исследованы методом синхронного термического анализа с одновременной регистрацией кривых ТГ и ДСК. Показано, что конечным продуктом термолитиза является тонкодисперсное металлическое золото.

*Работа выполнена при поддержке гранта Президиума ДВО РАН (проект 11-III-B-04-044 по фундаментальным и прикладным исследованиям молодых ученых, 2011 г.).*

1. А.В. Иванов, О.В. Лосева, А.В. Герасименко и др. *Коорд. химия*, 2010, **36**, 3–9 и 353–358; 2011, **37**, № 5.
2. А.В. Иванов, С.А. Зинкин, В.И. Сергиенко и др. *Журн. неорган. химии*, 2011, **55**, 450–458.

### ХЕМОСОРБЦИЯ ЗОЛОТА ПЕНТАМЕТИЛЕНДИТИОКАРБАМАТОМ КАДМИЯ: ФОРМЫ СВЯЗЫВАНИЯ $\text{Au}^{3+}$ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА(III)-КАДМИЯ И ЗОЛОТА(III)

Лосева О.В.<sup>1</sup>, Иванов А.В.<sup>1</sup>, Герасименко А.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск, Россия

<sup>2</sup>Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

[losevao@rambler.ru](mailto:losevao@rambler.ru)

Дитиокарбаматы переходных металлов широко применяются для концентрирования благородных металлов. Ранее нами было установлено, что хемосорбция золота(III) из кислых растворов диалкилдитиокарбаматами кадмия приводит к образованию гетерополиядерных комплексов золота(III)-кадмия общего состава  $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CNR}_2\}_2]_2[\text{CdCl}_4]_n$  (где R = iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, iso-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) [1, 2]. Поэтому представлялось интересным исследовать хемосорбционные свойства биядерного комплекса кадмия  $[\text{Cd}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_4]$  с циклическим пентаметилендитиокарбаматным лигандом.

В представляемой работе изучены сорбционные свойства и индивидуальные формы связывания золота(III) биядерным цикло-пентаметилендитиокарбаматом кадмия (сорбент I). Показано, что в области относительно низких содержаний  $\text{Au}^{3+}$  хемосорбция сопровождается образованием гетерополиядерного комплекса золота(III)-кадмия  $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]_2[\text{CdCl}_4])_n$  (II). В области высоких концентраций образуются комплексы золота(III) двух типов структуры:  $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2][\text{AuCl}_4])_n$  (III) и  $[\text{AuCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}]_n$  (IV). Структуры комплексов II–VI на молекулярном и супрамолекулярном уровне установлены по данным РСА. Все комплексы золота плоско-квадратные, что связано с его низкоспиновым  $dsp^2$ -гибридным состоянием.

Катионная часть комплекса II,  $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]_2[\text{CdCl}_4])_n$  представлена двумя структурно-эквивалентными комплексными ионами  $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]^+$ , характер структурных различий между которыми позволяет классифицировать их как конформационные изомеры. В каждом из конформеров золото(III) S,S'-бидентатно координирует по два Dtc лиганда. В анионе  $[\text{CdCl}_4]^{2-}$  комплексообразователь находится в тетраэдрическом окружении четырех атомов хлора. За счет вторичных взаимодействий Au

S и Au Au комплексные катионы участвуют в построении полимерных цепей, справа и слева от которых чередуются анионы кадмия  $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ .

Комплекс III,  $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2][\text{AuCl}_4]$  характеризуется совершенно иным типом структуры. Катионы  $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]^+$  обнаруживают структурную неэквивалентность, но также выполняют различные структурные функции: далее катионы 'А' с атомами Au<sub>1</sub> и 'В' (Au<sub>2</sub>). Первые совместно с анионами  $[\text{AuCl}_4]^-$  за счет вторичных взаимодействий Au...Cl и Au...S образуют трехъядерные структурные фрагменты  $\{[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2][\text{AuCl}_4]_2\}^-$ , которые структурируются в полимерную сетку. Каждая из ячеек 2D-сетки заселена изолированными катионами 'В'.

Внутренняя сфера комплекса IV,  $[\text{AuCl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]$  включает два атома хлора и S,S'-бидентатно координированный Dtc лиганд. Молекулы комплекса за счет взаимодействий невалентного типа Au...S формируют зигзагообразные полимерные цепи, по длине которых чередуются молекулы, развернутые друг относительно друга на 180°.

Для определения оптимальных условий регенерации сорбированного золота термические свойства комплексов были изучены методом СТА. Установлено, что во всех случаях конечным продуктом термолиты является восстановленное металлическое золото.

1. О.В. Лосева, А.В. Иванов, В.И. Сергиенко, А.В. Герасименко, Т.А. Родина, Т.С. Филиппова. *Коорд. химия*, 2010, **36**, 3–9 и 353–358.
2. А.В. Иванов, С.А. Зинкин, В.И. Сергиенко и др. *Журн. неорган. химии*, 2011, **55**, 450–458.

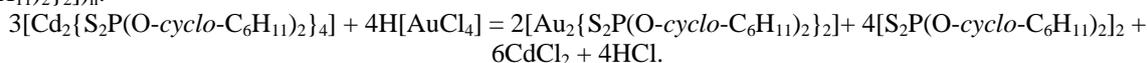
### СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА ЗОЛОТА(І), $([\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-cyclo-C}_6\text{H}_{11})_2\}_2])_n$

Луценко И.А.<sup>1</sup>, Герасименко А.В.<sup>2</sup>, Огилько Г.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск, Россия  
[irinalu05@rambler.ru](mailto:irinalu05@rambler.ru)

<sup>2</sup>Институт химии ДВО РАН, Владивосток

В результате гетерогенной реакции между свежесозданным комплексом  $[\text{Cd}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-c-C}_6\text{H}_{11})_2\}_4]$  и раствором хлорида золота(III) в 2М HCl получен полиядерный комплекс золота(І) состава  $([\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-c-C}_6\text{H}_{11})_2\}_2])_n$ :



Таким образом, восстановление золота(III) осуществляется за счет окисления части O,O'-ди-цикло-гексилдитио-фосфатных групп в соответствующий бис(тиофосфорил)-дисульфид. По данным РСА основной структурной единицей комплекса являются биядерные центросимметричные молекулы  $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-cyclo-C}_6\text{H}_{11})_2\}_2]$ , в составе которых обе O,O'-ди-цикло-гексилдитиофосфатные группы выполняют мостиковую функцию (рис. 1). В центральной части биядерной молекулы присутствует протяженный восьмичленный металлоцикл  $[\text{Au}_2\text{S}_4\text{P}_2]$ . Расстояние Au...Au внутри цикла 3.029 Å существенно меньше суммы ван-дер-Ваальсовых радиусов двух атомов золота (3.32 Å). Это обстоятельство прямо указывает на существование связи золото-золото, что является признаком соединений кластерного типа. (В металле расстояние между соседними атомами золота 2.884 Å). На супрамолекулярном уровне, за счет относительно слабых, вторичных взаимодействий невалентного типа Au...S (3.430 Å), биядерные молекулы участвуют в формировании зигзагообразных полимерных цепей.

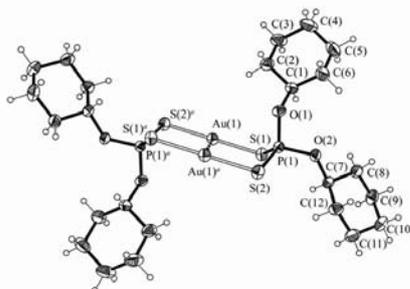


Рис. 1. Структурная единица  $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-cyclo-C}_6\text{H}_{11})_2\}_2]$

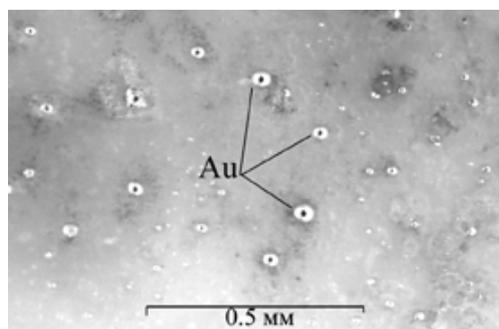


Рис. 2. Увеличенный план внутренней поверхности тигля

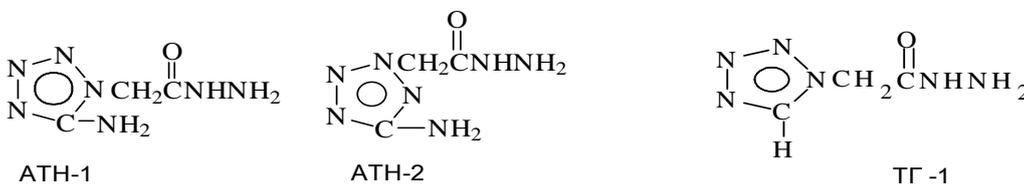
**Термическое поведение** препаративно выделенного комплекса было изучено методом синхронного термического анализа, включающего термогравиметрию и дифференциально-сканирующую калориметрию, в атмосфере аргона до 1200 °С. Основная потеря массы (~50%) протекает в узком температурном интервале до 200 °С и связана с термодеструкцией дитиофосфатной части комплекса. Единственным конечным продуктом термических превращений комплекса явилось восстановленное тонкодисперсное металлическое золото, которое после прохождения температуры плавления образует микроскопические золотые шарики и полые сферы (рис. 2).

Работа выполнена при поддержке гранта Президиума ДВО РАН (грант 11-III-B-04-044, программа по фундаментальным и прикладным исследованиям молодых ученых).

## ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

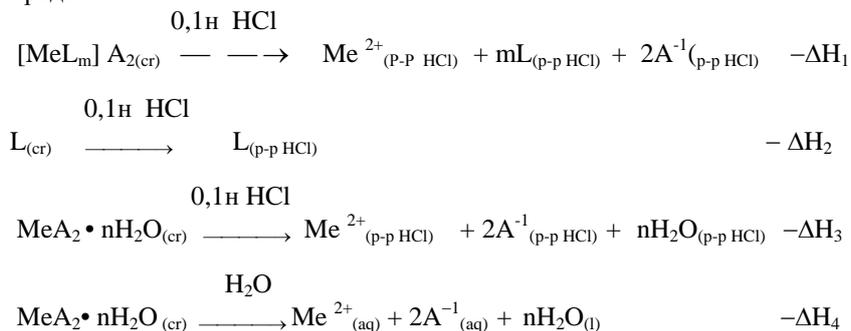
Конькова Т.С., Матюшин Ю.Н., Мирошниченко Е.А., Воробьев А.Б.  
 Институт химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук.  
 119991 Москва, ул. Косыгина, 4  
 Факс: +7(095) 1378297. E-mail: [ynt@polymer.chph.ras.ru](mailto:ynt@polymer.chph.ras.ru)

Предложен комплексный метод определения стандартной энтальпии образования комплексных солей переходных металлов – кобальта (II), никеля (II), цинка и кадмия – с органическими лигандами –



5-аминотетразолил-1-ацетгидразидом (ATH-1), 5-аминотетразолил-2-ацетгидразидом [ATH-2], гидразид-1-тетразолилом уксусной кислоты [TG-1]. Комплексные соли переходных металлов хлорной кислоты с органическими лигандами были синтезированы и охарактеризованы по чистоте в РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Методом калориметрии сжигания определены энтальпии сгорания лигандов и рассчитана их стандартная энтальпия образования. Энергия сгорания измерена на герметичном калориметре, разработанным в ИХФ РАН [1]. Экспериментальные измерения по определению энтальпий растворения и энтальпий реакций выполнены на прецизионном герметичном качающемся калориметре с изотермической оболочкой конструкции лаборатории термохимии ИХФ РАН [2]. Для метода реакционной калориметрии разработан термохимический цикл по определению стандартной энтальпии образования комплексных солей. Для комплексных солей и лиганда измерены энтальпии растворения в воде и в 0,1н растворе соляной кислоты. В общем виде термохимический цикл реакций для определения энтальпий образования комплексных солей в растворе 0,1н раствора соляной кислоты можно представить так:



где A = ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>; Me = Co, Ni, Zn; L – лиганд.

Совокупность методов и разработанный цикл реакций позволили получить надежные энтальпии образования солей в стандартном состоянии и определить энтальпии образования ряда новых комплексных ионов.

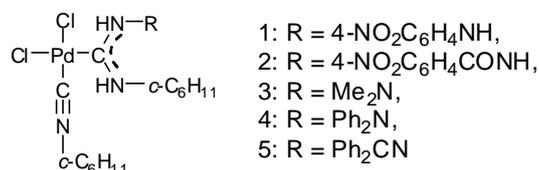
1. Матюшин Ю.Н., Воробьев А.Б., Конькова Т.С. Калориметр сжигания. А.с. 726442. СССР. // Б.И. 1980. № 13.
2. Матюшин Ю.Н., Конькова Т.С., Воробьев А.Б. Калориметр растворения. А.с.1221568. СССР. // Б.И. 1986. № 12. пароль: lAqbfBg

## СТРУКТУРА РЯДА АЦИКЛИЧЕСКИХ ДИАМИНОКАРБЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ Pd(II)

Боярская И.А., Боярский В.П.

Санкт-Петербургский государственный университет, С.-Петербург, Россия  
[iralbo@yahoo.com](mailto:iralbo@yahoo.com)

Металлопрототируемые реакции нуклеофильного присоединения *N*-нуклеофилов к изонитрилам, координированным к палладию, приводят к образованию ациклических диаминокарбеновых комплексов [1]. Данные комплексы, благодаря донорным свойствам карбенового лиганда, чрезвычайно активны в реакциях окислительного присоединения арилгалогенидов, что позволяет им быть высокоэффективными катализаторами различных реакций кросс-сочетания. Недавно было обнаружено, что в качестве нуклеофилов в этой реакции могут выступать производные гидразина. При этом продуктами присоединения являются карбеновые комплексы, в которых электрондонорные свойства карбенового лиганда могут быть повышены за счет наличия гидразинового фрагмента. Сообщается, что подобные комплексы проявляют высокую эффективность как катализаторы реакций кросс-сочетания. В то же время структура этих комплексов и влияние строения гидразинового фрагмента на заряд центрального иона палладия (а значит, и на каталитическую активность комплекса) остается неизученной. В данной работе методом функционала плотности DFT B3LYP/6-31+G\*\* с использованием эффективного потенциала остова для атома Pd (SEP 1-21G) [2] рассчитана структура 5 ациклических диаминокарбеновых комплексов Pd (II):



При оценке термодинамической устойчивости в растворах растворитель учитывали в рамках модели поляризованного континуума (PCM). Показано, что во всех изученных структурах плоскость карбенового лиганда ортогональна плоскости комплекса. Установлены закономерности в изменении длин связей и зарядов на атомах карбенового фрагмента и изонитрильного лиганда и заряда центрального иона Pd от заместителей в карбеновом лиганде. Заряд центрального иона увеличивается в ряду: **2** < **4** < **1** < **5** < **3**. Установлено, что изменение свойств карбенового лиганда вызывает спектроскопически значимые изменения характеристик связи NC изонитрильного лиганда.

На основе выполненных расчетов интерпретированы экспериментальные ИК спектры комплексов.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (мероприятие 1.2.1, госконтракт П-676 от 20.05.2010) и за счет грантов СПбГУ на проведение НИР в 2011–2013 гг. и РФФИ № 11-03-00048.

1. L.M. Slaughter. *Comments on Inorg. Chem.* **2008**, 29, 46–72.
2. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. *Gaussian 03. Rev. B.05.* Gaussian Inc. Pittsburg PA. **2003**.

**БИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) И НИКЕЛЯ(II) НА ОСНОВЕ  
N,N'-БИС-(3-ФОРМИЛ-5-ТРЕТ-БУТИЛСАЛИЦИЛИДЕН) 1,3-ДИАМИНОПРОПАНОЛА-2**

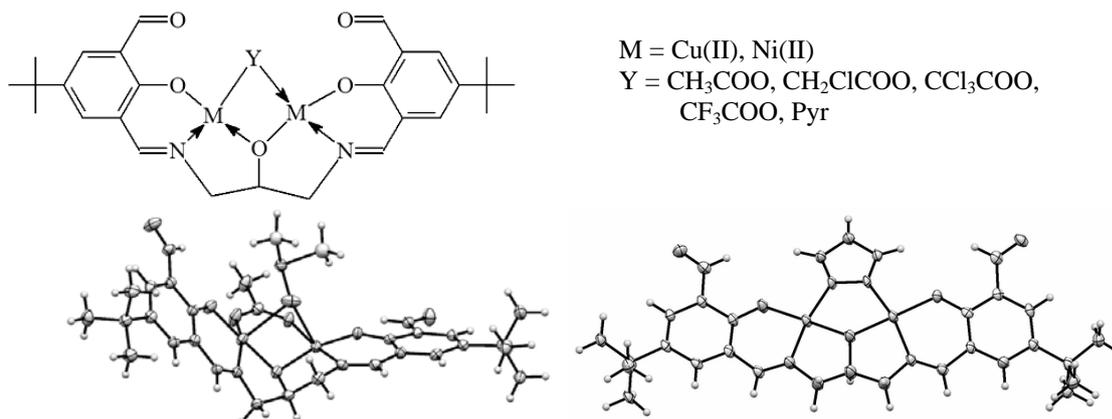
Левченков С.И.<sup>1</sup>, Туполова Ю.П.<sup>2</sup>, Попов Л.Д.<sup>2</sup>, Щербаков И.Н.<sup>2</sup>, Супоницкий К.Ю.<sup>3</sup>, Маевский О.В.<sup>2</sup>,  
Аскалепова О.И.<sup>2</sup>, Луков В.В.<sup>2</sup>, Коган В.А.<sup>2</sup>

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

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

<sup>3</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия  
[physchem@yandex.ru](mailto:physchem@yandex.ru)

Синтезирована новая лигандная система – N,N'-бис-(3-формил-5-трет-бутилсалицилиден) 1,3-диаминопропанола-2 (H<sub>3</sub>L) и биядерные комплексы меди(II) и никеля(II) на его основе состава [M<sub>2</sub>L(Y)]. Соединения исследованы методами ИК и ПМР спектроскопии, ТГ/ДТА, магнетохимии и РСА. Наличие в молекуле азометина двух свободных формильных групп позволяет не только получать биядерные комплексы с несимметричным обменным фрагментом, но и образовывать с различными аминами и гидразинами лигандные системы, способные хелатировать еще два иона металла. Это открывает путь для получения как гомо-, так и гетерометаллических комплексов, содержащих четыре обменно-связанных парамагнитных центра.



Потенциометрическим методом определены константы ионизации азометина. В рамках теории DFT проведено квантово-химическое моделирование пространственного строения и расчет констант ионизации. Изучена температурная зависимость магнитной восприимчивости комплексов меди(II). В комплексе с трихлорацетатным мостиком антиферромагнитный обмен несколько слабее ( $2J = -72 \text{ см}^{-1}$ ), нежели в соединениях с  $Y = \text{CH}_3\text{COO}$  и  $\text{PhCH}_2\text{COO}$  ( $-96$  и  $-132 \text{ см}^{-1}$  соответственно). Заметно более сильный антиферромагнитный обмен реализуется в комплексе с трифторацетатным и пиразолатным мостиками ( $-335$  и  $-340 \text{ см}^{-1}$ ). Комплекс никеля(II) с пиразолатным мостиком диамагнитен. Показано, что по сравнению с комплексами меди(II) с *N,N'*-бис-(салицилиден) 1,3-диаминопропанолом-2 в изученных комплексах происходит существенное изменение структуры, приводящее к ослаблению антиферромагнитного обменного взаимодействия. Характер влияния природы экзогенной мостиковой группировки на магнитный обмен между ионами меди(II) также не во всем укладывается в магнетоструктурные корреляции, полученные для ранее описанных комплексов [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (з/к № П1362).

1. Коган В.А., Луков В.В., Щербаков И.Н. *Координац. химия*, 2010, **36**, 403-432.

## AN EFFICIENT METHOD FOR OXIDATION OF PLATINUM(II) TO PLATINUM(IV) CENTERS USING *N,N*-DICHLOROARYLSULFONAMIDES

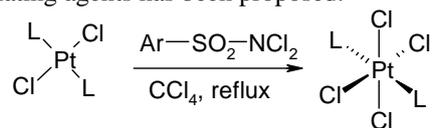
Bulatov E.Yu.<sup>1</sup>, Chulkova T.G.<sup>1</sup>, Haukka M.<sup>2</sup>, Kukushkin V.Yu.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, St.Petersburg State University, St.Petersburg, Russian Federation; kukushkin@VK2100.spb.edu

<sup>2</sup> Department of Chemistry, University of Eastern Finland, Joensuu, Finland

It is well-known that free aldoximes, ketoximes, and imino esters react with molecular chlorine [1]. In contrast to these data, coordinated ligands at platinum(II) centers are less reactive in the chlorination. Usually, they survive the reaction with molecular chlorine and only oxidative addition of  $\text{Cl}_2$  to metal center to achieve corresponding platinum(IV) complexes has been observed [2]. However, the reactivity of the platinum(II) complex containing  $\alpha$ -dioximato ligands toward chlorination with molecular chlorine is different, i.e. the reaction yields homobinuclear platinum(III) species [3]. The chlorination of platinum(II) salicylaldoxime and salicylaldoximato(1<sup>-</sup>) complexes leads to both oxidative addition of molecular chlorine to the platinum center and chlorination of the salicylaldoxime benzene ring [4].

In this study, a novel method for chlorination of platinum(II) complexes employing *N,N*-dichloroarylsulfonamides as chlorinating agents has been proposed.



where L = imino ester, aldoxime, acyclic and carbocyclic ketoxime ligands.

The reaction of platinum(II) imino ester, aldoxime, acyclic and carbocyclic ketoxime complexes with *N,N*-dichloroarylsulfonamides was carried out for 1 h at 77°C and 1:1 molar ratios of reactants. In all cases, only oxidative addition of chlorine to the Pt center has been observed. The synthesized platinum(IV) complexes were characterized by FTIR, NMR, elemental analyses and studied by X-ray diffraction. Finally, use of *N,N*-dichloroarylsulfonamides as selective chlorinating agents allows the preparation of platinum(IV) imino ester,

aldoxime, acyclic and carbocyclic ketoxime complexes from the corresponding platinum(II) complexes without changes in the structure of ligands.

**Acknowledgements.** The authors are very much obliged to Russian Fund for Basic Research for grant 09-03-00065-a and Saint-Petersburg State University for a research grant (2011-2013).

1. H. Metzger. *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1968, Band X, Teil 4, 98 and 239.*
2. V.Yu. Kukushkin, V.K. Belsky, E.A. Aleksandrova, V.E. Konovalov, G.A. Kirakosyan. *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 3836-3840.
3. L.A.M. Baxter, G.A. Heath, R.G. Raptis, A.C. Willis. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 6944-6946.
4. Yu.N. Kukushkin, V.N. Krylov, S.F. Kaplan, M. Calligaris, E. Zangrando, A.J.L. Pombeiro, V.Yu. Kukushkin. *Inorg. Chim. Acta*, 1999, **285**, 116-121.

**КАТАЛИЗАТОРЫ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  $\epsilon$ -КАПРОЛАКТАМА  
НА ОСНОВЕ КАПРОЛАКТАМАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ, ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И  
МАГНИЙГАЛОИДЛАКТАМОВ –  $KMgHal$  ( $Hal = Br, J; Kl = \overline{N-(CH_2)_5CO}$ ):  
КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ**

Гарбузова И.А., Чекулаева Л.А.

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия,  
e-mail: igarbuz@ineos.ac.ru*

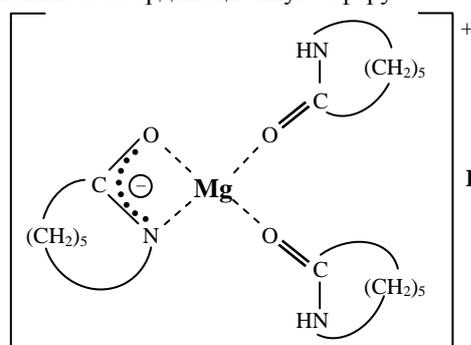
Капролактаматы щелочных  $MKl$  ( $M = Na, K$ ) и щелочноземельных  $MKl_2$  ( $M = Mg, Ca, Sr, Ba$ ) металлов, а также магнийгалоидлактамы  $KMgHal$  являются высокоэффективными катализаторами анионной полимеризации лактамов (АПЛ). Развитие исследований по изучению строения катализаторов позволяет регулировать скорость процесса и модифицировать свойства образующегося полиамида.

Указанные капролактаматы являются аморфными, гигроскопичными веществами, что делает ИК-спектроскопию одним из основных методов исследования.

На ИК-фурье-спектрометре измерены ИК спектры в области ( $4000-100\text{ см}^{-1}$ ) для капролактаматы щелочных, щелочноземельных металлов и магнийгалоидлактамов. Анализ спектров показал, что капролактаматы щелочных металлов  $MKl$  ( $M = Na, K$ ), а также капролактаматы стронция и бария  $-SrKl_2, BaKl_2$  имеют ионное строение с выравненной связью  $-N-CO$ , тогда как  $MgKl_2$  и  $CaKl_2$  частично ковалентны и имеют олигомерную цепочечную структуру с различными типами групп  $-N-CO$ : концевые ( $1550 - 1580\text{ см}^{-1}$ ), мостиковые ( $1580 - 1620\text{ см}^{-1}$ ).

Сопоставлены ИК-спектры в области колебаний связей  $-N-CO$  ( $1700 - 1500\text{ см}^{-1}$ ) и в области ( $600 - 100\text{ см}^{-1}$ ), где расположены полосы колебаний связей  $Mg-O/Mg-N$  ( $351 - 250\text{ см}^{-1}$ ) и  $Mg-Hal$  ( $300 - 200\text{ см}^{-1}$ ) для  $KMgBr$  и  $KMgJ$ , синтезированных из  $\epsilon$ -капролактама и эфирных растворов  $EtMgBr$  и  $EtMgJ$  в соотношении 1:1, а также полученных в расплаве  $\epsilon$ -капролактама с 75–80 % содержанием  $\epsilon$ -капролактама.

Анализ спектров показал, что  $KMgBr$  и  $KMgJ$  взаимодействуют с  $\epsilon$ -капролактамом с изменением их структуры, причём спектры катализаторов не являются суммой спектров  $\epsilon$ -капролактама и  $KMgHal$ , что говорит об образовании нового химического соединения. Связывание  $\epsilon$ -капролактама в катализаторе происходит за счёт координации с атомом  $Mg$  по группе  $C=O$  с вытеснением атома галогена на внешнюю координационную сферу.



Проведенные ранее измерения проводимости <sup>[1]</sup>  $KMgBr$  и  $MgBr_2$  в  $\epsilon$ -капролактаме показывают, что в процессе диссоциации  $KMgBr$  образование  $Mg^+Br$  менее предпочтительно, чем  $Mg^+Kl$ . Таким образом, можно предположить, что отрыв аниона  $Br^-$  от  $KMgBr$  будет намного более вероятным, чем отрыв аниона  $Kl^-$ .

1. В.А. Котельников, В.В. Курашев, Л.Б. Данилевская, И.О. Конова, В.В. Гавриленко, Л.А. Чекулаева, И.А. Гарбузова, И.Е. Персиц, *ВМС*, 1992, **А, 34**, №1, 69-75.

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МЕТАЛЛА И МОДИФИКАЦИИ ПЕРИФЕРИИ МАКРОЦИКЛА ПОРФИРИНАТОВ Zn И Co(III) В РЕАКЦИИ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ПЕРОКСИДАМИ

Зайцева С.В., Симонова О.Р., Койфман О.И.

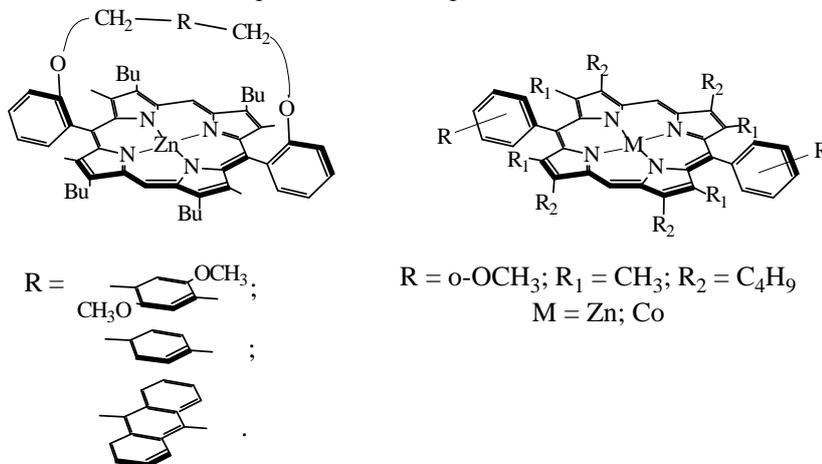
УРАН Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия.

Ивановский химико-технологический университет, Иваново, Россия.

e-mail svz@isc-ras.ru.

Координационные соединения, к которым относятся порфирилаты металлов, обладают широким спектром структурных типов и свойств. Это позволяет использовать их в создании новых функциональных материалов с набором полезных физико-химических свойств и успешно применять в различных областях науки и техники. Одним из важнейших направлений в области применения является изучение реакции разложения пероксидов, которое имеет большое значение в обеспечении жизнедеятельности живых организмов и является важным звеном в процессе каталитического окисления углеводородов на порфиринах металлов.

В настоящей работе исследована реакция межмолекулярного взаимодействия стерически напряженных порфирилатов кобальта и цинка с органическими пероксидами в *o*-ксилоле.



Квантово-химическим методом рассчитаны структуры изолированных молекул реагентов и интермедиатов реакции. Установлено, что образование интермедиатов сопровождается существенным ростом деформации макроцикла способным вызвать разрушение хромофора молекулы. Спектральные исследования подтвердили теоретический прогноз и показали разрушение комплексов до бесцветных продуктов реакции. В ходе исследований получены кинетические характеристики и определен механизм процесса взаимодействия комплексов с пероксидами. Отмечено влияние природы катиона металла и модификации периферии макроцикла на скорость реакции.

*Работа поддержана программой Российской академии наук ОХНМ-01 «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов» 2011г., грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 09-03-00736-а*

## СИНТЕЗ И КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА 5,15-ДИФЕНИЛ-3,7,13,17-ТЕТРАМЕТИЛ-2,8,12,18-ТЕТРАБУТИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНАТОВ МЕТАЛЛОВ III ГРУППЫ

Зайцева С. В., Зданович С. А., Койфман О.И.

УРАН Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия.

Ивановский химико-технологический университет, Иваново, Россия.

e-mail saz@isc-ras.ru.

Одной из важных задач современной химии координационных соединений является создание новых веществ с заданными свойствами, имеющих практическое применение в различных областях медицины и техники. Большинство каталитических и ферментативных процессов, протекающих с участием макроциклических соединений, сопровождаются координацией субстрата порфиринами металлов. Поэтому, в настоящее время, остаются актуальными исследования реакционной способности порфирилатов металлов в реакциях образования молекулярных комплексов, оценка их устойчивости и выявление взаимосвязи структуры и свойств.

С этой целью методами спектрофотометрического титрования и компьютерного моделирования исследован процесс межмолекулярного взаимодействия порфирилатов металлов III группы с органическими основаниями (L) в бензоле при 298К. Квантово-химическим методом РМЗ

оптимизированы структуры порфиринов алюминия, галлия, индия и молекулярных комплексов на их основе. Рассчитаны геометрические и энергетические характеристики исследуемых соединений, и теоретически установлен тип молекулярного комплекса. Отмечено, что процесс образования  $\sigma$ -связи атома металла с атомом азота основания сопровождается усилением деформации макроцикла.

Спектрофотометрически определены структура и устойчивость молекулярных комплексов порфиринов металлов III группы в бензоле. Установлено влияние природы атома металла, электронных эффектов заместителей и стерических напряжений макроцикла на координационные свойства исследуемых соединений. Показано, что величина константы равновесия реакции экстраординации уменьшается в ряду металлов:  $Al^{3+} > Ga^{3+} > In^{3+}$ . Отмечено влияние донорно-акцепторных свойств органических оснований на устойчивость молекулярных комплексов. Чем выше основность молекулы L, тем выше устойчивость комплекса. Получены корреляции между расчетными и экспериментальными данными по устойчивости комплексов.

*Работа поддержана программой Российской академии наук ОХНМ-01 «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов» 2011г., грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 09-03-00736-а.*

### О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПЕНТАХЛОРИДА ФОСФОРА С ТРИХЛОРИДАМИ РЗЭ В СРЕДЕ БЕЗВОДНОГО СЖИЖЕННОГО HCl

Салюлев А.Б., Вовкотруб Э.Г.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Salyulev@ihte.uran.ru

Пентахлорид фосфора образует с хлоридами многих поливалентных элементов хлорокомплексы  $xPCl_5 \cdot yЭCl_n$ , имеющие в своём составе комплексные катионы  $[PCl_4]^+$  и анионы  $[ЭCl_{n+m}]^m$ . Сведения о комплексных соединениях  $PCl_5$  с трихлоридами РЗЭ в литературе отсутствовали, однако не так давно было обнаружено, что такие соединения могут образовываться в результате взаимодействия твёрдых, расплавленных и газообразных реагентов при повышенных температурах (более  $350^\circ C$ ) и давлениях паров (до 4 МПа) [1]. В настоящей работе проверялась возможность образования новых хлорокомплексов при комнатной температуре по оригинальной методике.

Пентахлорид фосфора совместно с тщательно обезвоженными и тонко измельчёнными  $LaCl_3$ ,  $NdCl_3$ ,  $EuCl_3$ ,  $TbCl_3$ ,  $ErCl_3$ ,  $YbCl_3$  и  $YCl_3$  высокой степени чистоты в течение нескольких суток выдерживали при комнатной температуре в запаянных кварцевых ампулах в среде безводного жидкого хлороводорода. Содержимое ампул до и после удаления из них жидкого HCl исследовали под микроскопом Раман-спектрометра "U1000 Renishaw" (Ar<sup>+</sup>-лазер, мощность до 25 мВт).

Методом КР-спектроскопии установлено, что из растворов в безводном жидком хлороводороде, после его испарения, выкристаллизовываются две различные модификации  $PCl_5$ : обычная фаза II –  $[PCl_4]^+ \cdot [PCl_6]^-$  и метастабильная при комнатной температуре фаза III –  $2[PCl_4]^+ \cdot [PCl_6]^- \cdot Cl^-$  (последняя преобладает). Все индивидуальные трихлориды РЗЭ практически не растворимы в сжиженном хлороводороде, а пентахлорид фосфора растворяется очень хорошо в виде катионов  $[PCl_4]^+$  (а не молекул  $PCl_5$ ): в спектрах КР, кроме полос растворителя – жидкого HCl, и анионов сольватированного хлора, зарегистрированы полосы этих тетраэдрических катионов. Это могло бы способствовать, по нашему мнению, образованию комплексных хлоридов, включающих фосфор (V) в составе тех же катионов –  $[PCl_4]^+$ .

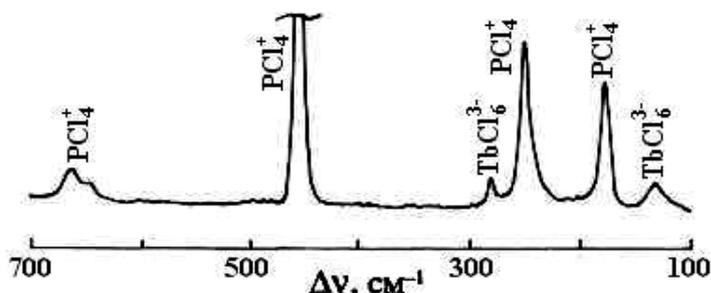


Рис. 1. Спектр КР кристаллов  $TbCl_3$  после выдержки в жидком HCl в присутствии  $PCl_5$ .

В спектрах КР растворов и поверхностного слоя кристаллов всех трихлоридов РЗЭ (после выдержки в жидком HCl в присутствии  $PCl_5$ ) зафиксированы линии катионов  $[PCl_4]^+$  ( $T_d$ ):  $\nu_1(A_1) \sim 456$ ,  $\nu_2(E) \sim 177$ ,  $\nu_4(F_2) \sim 656$ ,  $\nu_4(F_2) \sim 250$   $cm^{-1}$  и анионов  $[LnCl_6]^{3-}$  ( $O_h$ ):  $\nu_1(A_{1g}) = 275-298$  и  $\nu_5(F_{2g}) = 120-145$   $cm^{-1}$  (рис. 1), что подтверждает образование новых комплексных соединений наиболее вероятного состава

[PCl<sub>4</sub>]<sub>3</sub>[LnCl<sub>6</sub>] [1]. Выход продуктов взаимодействия (хлорокомплексов) возрастает по мере уменьшения размеров трёхзарядных катионов от La<sup>3+</sup> до Yb<sup>3+</sup> в ряду трихлоридов РЗЭ.

1. A.B. Salyulev, E.G. Vovkotrub, V.N. Strekalovsky. *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 1999, **147**, 369.

### О НОВЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ТИПА Me[M<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>] (M = Zr, Hf; Me = Cs÷Li)

Салюлев А.Б., Вовкотруб Э.Г.

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

*Salyulev@ihte.uran.ru*

С целью уточнения сведений о характере взаимодействия компонентов в бинарных системах MCl<sub>4</sub>-MeCl (M = Zr, Hf; Me = Cs÷Li) прямым структурочувствительным методом - КР-спектроскопии проведены систематические исследования вещественного состава образцов, образующихся после сплавления солей при 445–470 °С (при высоких, до 40 атм, давлениях паров ZrCl<sub>4</sub> или HfCl<sub>4</sub>) или по реакции паров соответствующего тетрахлорида (при P = 0,5 ÷ 3 атм) с порошками хлоридов щелочных металлов при 250–350 °С. Реакционноспособные образцы исследовали в макрокамере и под микроскопом спектрометров “Microprobe MOLE” и “U1000 Renishaw” (Ar<sup>+</sup>-лазер, λ=514,5 нм) непосредственно через стенки запаянных кварцевых ампул.

Обнаружено, что в рассматриваемых бинарных системах, кроме хорошо известных конгруэнтно плавящихся комплексных соединений типа Me<sub>2</sub>[MCl<sub>6</sub>] с M = Zr, Hf и Me = Cs, Rb, K, Na, Li, содержащих дискретные октаэдрические группировки [MCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, существуют термически менее прочные хлорокомплексы состава Me[M<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>]. Последние содержат комплексные анионы [M<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>]<sup>-</sup> симметрии D<sub>3h</sub>, имеющие КР-активные колебательные частоты вблизи 386, 365, 346, 310, 255, 175, 160, 130, 121 и 113 см<sup>-1</sup> для Me[Zr<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>] и 372, 346, 310, 257, 157, 130 и 112 см<sup>-1</sup> для Me[Hf<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>] - рис. 1. В анионах [M<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>]<sup>-</sup> октаэдрические координационные группы MCl<sub>6</sub> сочленены попарно через общую грань тремя галогенными мостиками. На основании проведённых исследований, сопровождаемых поэтапным спектроскопическим контролем, установлено, что по мере увеличения контрполяризующего воздействия внешнесферного щелочного катиона в ряду от Cs<sup>+</sup> к Li<sup>+</sup> на анионы хлора термическая устойчивость хлорокомплексов Me[M<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>] (по отношению к отщеплению ZrCl<sub>4</sub> и HfCl<sub>4</sub>) понижается. В системах с хлоридом лития соединение Li[Zr<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>], в отличие от Li[Hf<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>], не образуется, что согласуется с известной общей тенденцией большей склонности HfCl<sub>4</sub> к комплексообразованию в безводных системах по сравнению с ZrCl<sub>4</sub>. Сделан прогноз о присутствии комплексных анионов Zr<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub><sup>-</sup> и Hf<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub><sup>-</sup> в расплавленных смесях MeCl-MCl<sub>4</sub> (Me = Cs, Rb, K и M = Zr, Hf) с высокой концентрацией тетрахлоридов циркония и гафния.

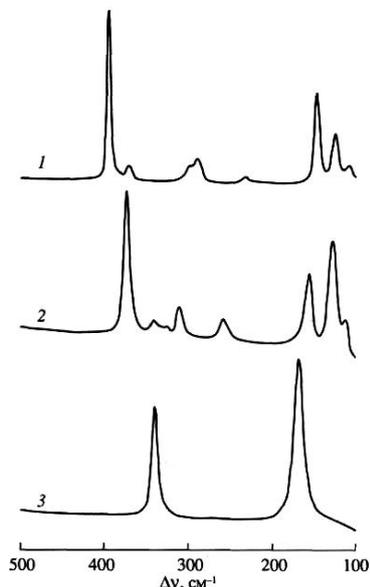


Рис. 1. Спектры КР кристаллических соединений: HfCl<sub>4</sub> (1), K[Hf<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>] (2) и K<sub>2</sub>[HfCl<sub>6</sub>] (3).

### ГЕТЕРОСПИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ СЕМИХИНОЛЯТА КОБАЛЬТА С НИТРОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ

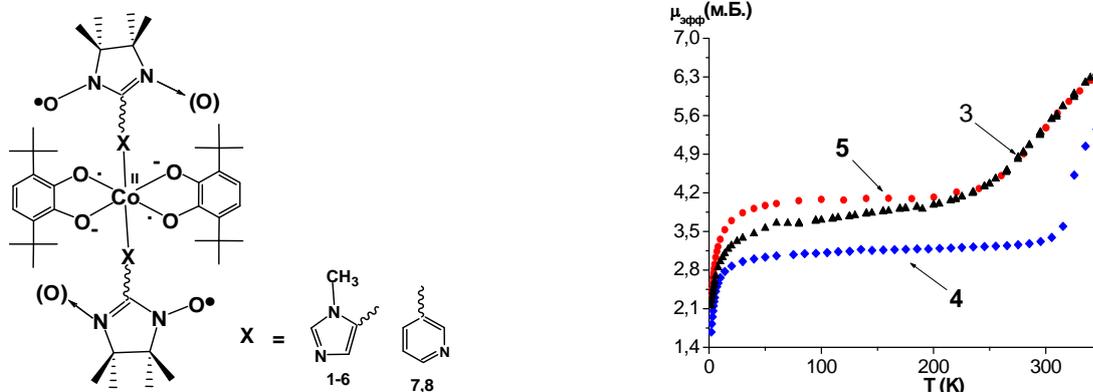
Фурсова Е.Ю.<sup>1</sup>, Кузнецова О.В.<sup>1</sup>, Третьяков Е.В.<sup>1</sup>, Романенко Г.В.<sup>1</sup>, Богомяков А.С.<sup>1</sup>, Овчаренко В.И.<sup>1</sup>, Сагдеев Р.З.<sup>1</sup>, Черкасов В.К.<sup>2</sup>, Бубнов М.П.<sup>2</sup>, Абакумов Г.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Учреждение Российской академии наук Институт "Международный томографический центр" Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup> Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия  
[olya@tomo.nsc.ru](mailto:olya@tomo.nsc.ru)

Синтезированы гетероспиновые комплексы на основе семихинолята кобальта со стабильными нитроксильными радикалами: [Co(SQ)<sub>2</sub>(NIT-Iz)<sub>2</sub>]·8CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1), [Co(SQ)<sub>2</sub>(NIT-Iz)<sub>2</sub>]·4CH<sub>3</sub>CN (2), [Co(SQ)<sub>2</sub>(IN-Iz)<sub>2</sub>]·5Me<sub>2</sub>CO (3), [Co(SQ)<sub>2</sub>(IN-Iz)<sub>2</sub>]·4CH<sub>3</sub>CN (4), [Co(SQ)<sub>2</sub>(IN-Iz)<sub>2</sub>]·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> (5), [Co(SQ)<sub>2</sub>(NIT-Iz)<sub>2</sub>]·2PhCN (6), [Co(SQ)<sub>2</sub>(IN-mPy)<sub>2</sub>]·4CH<sub>3</sub>CN (7), [Co(SQ)<sub>2</sub>(NIT-mPy)<sub>2</sub>]·2(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO (8), где SQ – 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензосемихинолят, NIT-Iz – 4,4,5,5-тетраметил-2-(1-метил-1*H*-имидазол-5-ил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил и IN-Iz – иминный аналог NIT-Iz – 4,4,5,5-тетраметил-2-(1-метил-1*H*-имидазол-5-ил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-1-оксил, NIT-mPy – 2-(пиридин-3-ил)-4,4,5,5-

тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил, а IN-*m*Pu – его иминный аналог. Особенностью соединений служит присутствие в их молекулах двух разных типов парамагнитных органических лигандов. С помощью рентгеноструктурного исследования установлено, что твёрдые фазы **1–8** имеют молекулярное строение. Данные термомангнитного анализа, проведённого для **1–6** в диапазоне 2-350 К, показали, что комплексы проявляют эффекты валентной таутомерии в области комнатной температуры<sup>[1]</sup>.



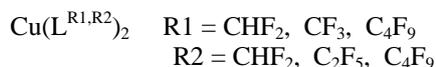
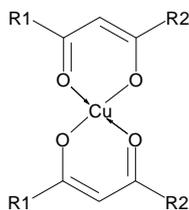
Работа поддержана Президентским грантом МК-3112.2011.3, грантами РАН и СО РАН

1. Е.Ю. Фурсова, О.В. Кузнецова, Е.В. Третьяков, Г.В. Романенко, А.С. Богомяков, В.И. Овчаренко, Р.З. Сагдеев, В.К. Черкасов, М.П. Бубнов, Г.А. Абакумов. *Изв. Акад. Наук, Сер. хим.*, 2011 (в печати).

### СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ГЕТЕРОСПИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ДИКЕТОНАТОВ МЕДИ(II) С НИТРОКСИЛАМИ

Фокин С.В., Овчаренко В.И., Романенко Г.В., Богомяков А.С.  
 Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск, Россия,  
 e-mail: [fokin@tomo.nsc.ru](mailto:fokin@tomo.nsc.ru)

«Дышащим» кристаллам на основе гетероспиновых комплексов бис(гексафторацетилацетоната)меди(II) [Cu(hfac)<sub>2</sub>] и нитронилнитроксильных радикалов (NIT) присущи разнообразные магнитные аномалии, в том числе и сходные по виду зависимости эффективного магнитного момента от температуры с классическими спиновыми переходами [1,2]. Систематическое изучение данных объектов показало, что даже небольшое изменение в строении радикала NIT существенно сказывается на магнитных свойствах образующихся твёрдых гетероспиновых фаз [3,4]. Это послужило причиной для поиска более «мягкого» воздействия на физические характеристики твёрдой фазы, как макрообъекта, за счёт изменения структуры соединения на микроуровне, а именно: вариации заместителей в акцепторной матрице. В настоящей работе представлены результаты проведённого сравнительного исследования магнитно-структурных корреляций для гетероспиновых комплексов, в состав которых входит один и тот же органический парамагнетик, а металлосодержащие матрицы Cu(L<sup>R1,R2</sup>)<sub>2</sub> различаются терминальными заместителями (R1 и R2). Обсуждаются особенности синтетических процедур, особенности кристаллической и молекулярной структуры, а также магнитных свойств новой серии гетероспиновых комплексов {[Cu(L<sup>R1,R2</sup>)<sub>2</sub>]<sub>x</sub>(NIT)<sub>y</sub>}.



Авторы благодарят за финансовую поддержку исследований Российский фонд фундаментальных исследований (грант 09-03-00091), Президиум РАН и СО РАН.

1. V.I. Ovcharenko. In: *Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds*, Ed. R. Hicks, Wiley-VCH, 2010, 461-506.

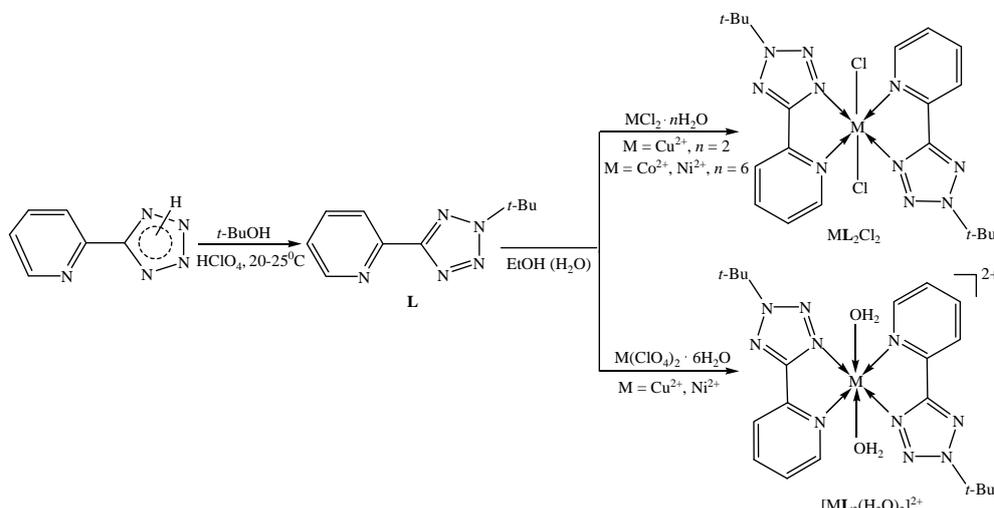
2. V.I. Ovcharenko, S.V. Fokin, G.V. Romanenko, V.N. Ikorskii, E.V. Tretyakov, S.F. Vasilevsky, R.Z. Sagdeev. *Molecular Physics*, 2002, **100**, 1107-1115.
3. В.И. Овчаренко, К.Ю. Марюнина, С.В. Фокин, Е.В. Третьяков, Г.В. Романенко, В.Н. Икорский. *Изв. Акад. Наук. Сер. хим.*, 2004, № 11, 2305-2326.
4. S. Fokin, V. Ovcharenko, G. Romanenko, V. Ikorskii. *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 969-977.

## НОВЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ МЕТАЛЛОХЕЛАТОВ НА ОСНОВЕ 2-ТРЕТ-БУТИЛ-5-(2-ПИРИДИЛ)ТЕТРАЗОЛА

Мосалкова А.П., Гапоник П.Н.

НИИ Физико-химических проблем, Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь  
a.mosalkova@gmail.com

Металлохелаты, содержащие свободные координационные центры, а также группировки, способные к нуклеофильному замещению, привлекают внимание исследователей в качестве «строительных блоков» с целью получения полимерных, в том числе и гетерометаллических систем с заданной размерностью и желаемыми свойствами. В этом отношении перспективным, но малоизученным типом соединений являются комплексы переходных металлов на основе производных тетразола, проявляющих хелатирующую функцию.



В данной работе селективным алкилированием 5-(2-пиридил)-1(2)*H*-тетразола *трет*-бутиловым спиртом в среде  $\text{HClO}_4$  (65%) при комнатной температуре с высоким выходом (78%) получен хелатирующий 2-*трет*-бутил-5-(2-пиридил)тетразол (**L**). Установлено, что независимо от соотношения исходных компонентов соль металла : лиганд (1 : 1–2) в спиртовой или водно-спиртовой среде **L** образует стабильные хелаты состава  $\text{ML}_2\text{Cl}_2$ , где  $\text{M} = \text{Cu(II)}, \text{Ni(II)}$  и  $\text{Co(II)}$ , и  $\text{ML}_2(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ , где  $\text{M} = \text{Cu(II)}$  или  $\text{Ni(II)}$ .

Полученные комплексы исследованы методами элементного анализа, ИК спектроскопии ( $4000\text{--}50\text{ см}^{-1}$ ), синхронного термического и рентгенофазного анализа. Показано, что для всех комплексов характерна бидентатно-хелатирующая координация лиганда **L** посредством наиболее основного N(4)-атома тетразольного цикла и атома азота пиридинового заместителя. Координационная сфера металла дополняется до максимального значения анионами хлора, а в случае комплексов перхлоратов металлов атомами O молекул воды.

### КРИСТАЛЛОХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В ТЕТРАФОСФИДАХ ЦИНКА И КАДМИЯ

Занин И.Е.<sup>1</sup>, Алейникова К.Б.<sup>1</sup>, Афанасьев М.М.<sup>1</sup>, Алексеева Е.В.<sup>1</sup>, Антипин М.Ю.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Воронежский госуниверситет, 394006, Воронеж, Университетская пл. 1

<sup>2</sup> Институт элементоорганических соединений РАН, 117813, Москва, ул. Вавилова, 28

Для выявления особенностей строения тетрафосфидов цинка и кадмия, нами были получены прецизионные рентгенодифракционные данные при  $T=173\text{K}$  (на дифрактометре «Smart-CCD» в ЦРСИ РАН, Москва). Структуры расшифрованы методом «тяжелого атома» и уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении с учетом поправок на поглощение до  $R=3.23\%$  для  $\text{ZnP}_4$  (пр. гр.  $P4_12_1$ ,

$Z=4$ ,  $a=b=5.0073(1)\text{Å}$ ,  $c=14.5154(2)\text{Å}$  и до  $R=5,4\%$  для  $\text{CdP}_4$  (пр. гр.  $P21/c$ ,  $Z=2$ ,  $a=5,247\text{Å}$ ,  $b=5,144\text{Å}$ ,  $c=7,609\text{Å}$ ,  $\beta=99,04^\circ$ ).

В пересыщенной фосфором структуре  $\text{ZnP}_4$  атомы цинка имеют октаэдрическую координацию, а атомы фосфора - тетраэдрическую координацию. Кроме того, один из двух кристаллохимически независимых атомов фосфора в кристалле  $\text{ZnP}_4$  окружен двумя атомами цинка и двумя атомами фосфора, а другой атом фосфора имеет в своем окружении только один атом цинка. В структуре  $\text{CdP}_4$  атом Cd окружен 6 атомами фосфора, а атом P – двумя атомами Cd и одним атомом P.

данные использовали для построения карт распределения электронной плотности в кристаллах, в том числе и в мультипольном приближении.

Карты распределения деформационной электронной плотности (построенные с использованием полученных рентгенодифракционных данных) в кристалле  $\text{ZnP}_4$ , свидетельствуют о преимущественно ковалентном характере связи в этом соединении. На них наблюдаются хорошо локализованные ковалентные мостики связи, максимумы которых существенно смещены в сторону электроотрицательного фосфора что может свидетельствовать о наличии значительной ионной составляющей связи цинк-фосфор. Следует отметить, что кристаллографическая неидентичность атомов фосфора отчетливо проявляется при анализе карт распределения ДЭП: максимумы на связях  $\text{Zn}(1)\text{-P}(1)$  более сильно смещены к атомом фосфора, чем на связях  $\text{Zn}(1)\text{-P}(2)$  (при этом наблюдается зависимость - чем больше длина связи, тем больше смещение). На связи P-P имеются два максимума, расположенные вблизи середины связи, фактически симметрично, что характерно для чисто ковалентной связи. Наличие делокализованных электронов свидетельствует о возможной частичной металлизации связи.

Карты ДЭП для  $\text{CdP}_4$  обнаруживают те же особенности, что и карты для  $\text{ZnP}_4$ , однако имеются и отличия. На картах ДЭП для соединения  $\text{CdP}_4$ , в отличие от  $\text{ZnP}_4$ , наблюдается смещение максимумов от линии связи и значительное их размытие, что объясняется сильной металлизацией связи. Минимумы на атомах кадмия искажены, что, можно объяснить асимметрией и значительным вкладом d-состояний.

На всех картах ДЭП хорошо видно присутствие делокализованных электронов, местами собирающихся в небольшие максимумы. Это свидетельствует о значительной доле металлической составляющей связи в данных структурах, которая приводит к выравниванию решеточного потенциала и уменьшению ширины запрещенной зоны.

## ОСОБЕННОСТИ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ НОРМАЛЬНЫХ ФОСФИДОВ И АРСЕНИДОВ ЦИНКА И КАДМИЯ

Занин И.Е.<sup>1</sup>, Алейникова К.Б.<sup>1</sup>, Афанасьев М.М.<sup>1</sup>, Алексеева Е.В.<sup>1</sup>, Антипин М.Ю.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Воронежский госуниверситет, 394006, Воронеж, Университетская пл. 1

<sup>2</sup> Институт элементоорганических соединений РАН, 117813, Москва, ул. Вавилова, 28

Нормальные фосфиды и арсениды цинка и кадмия с общей формулой  $A^{II}_3B^V_2$  относятся к сложным алмазоподобным полупроводникам. Фосфиды цинка и кадмия кристаллизуются в одной группе  $P4_2/nmc$ . В арсенидах цинка и кадмия их не менее четырех ( $I4_1cd$ ,  $P4_2/nbc$ ,  $P4_2/nmc$ ,  $Fm3m$ ). Полученные ранее кристаллоструктурные данные характеризуются малой точностью. В целях сравнительного анализ влияния формульного состава на межатомные расстояния и валентные углы в кристаллах данных соединений, были уточнены их структуры по прецизионным рентгендифракционным данным, полученным на дифрактометрах «Siemens» и «Smart CCD» в ЦРСИ РАН. Структуры расшифрованы с использованием метода «тяжелого атома» и уточнены МНК в анизотропном приближении, с учетом поглощения и введения поправок на тепловое движение.

В соединении  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  атомы цинка имеют тетраэдрическую координацию, а атомы фосфора окружены шестью атомами цинка, расположенными в шести из восьми вершин искаженного куба. В кристалле  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  аналогичные межатомные расстояния существенно различаются. Анализ полученных карт распределения ДЭП в кристалле  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  позволил предложить новую схему связей. В соответствии с данной схемой связи только один из трех независимых атомов цинка имеет заполненную  $sp^3$ -орбиталь. У двух других атомов цинка тетраэдрическая координация осуществляется за счет поворотного резонанса. В структуре  $\text{Cd}_3\text{P}_2$  атомы кадмия занимают 6 из 8 возможных тетраэдрических пустот кубической гранецентрированной решетки, построенной атомами фосфора. Причем два из трех атомов кадмия занимают тетраэдрические пустоты по «алмазному» принципу, а одна из двух оставшихся пустот занята третьим атомом. Следует отметить, что атомная структура  $\text{Cd}_3\text{P}_2$  может быть описана двумя эквивалентными моделями, различающимися положением занятых и свободных «неалмазных» тетраэдрических пустот. Причем структура не является неупорядоченной.

Кристаллическая структура  $\text{Zn}_3\text{As}_2$  (пр. гр.  $I4_1cd$ ) отлична от структуры  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ . Соединение  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  интересно тем, что обладает множеством модификаций, отличающихся друг от друга только пространственной группой. Неоднозначность определения пространственной группы можно связать с

наличием псевдосимметрии. Минимальный R-фактор ~ 5 % получен нами в группе I4<sub>1</sub>cd. Расшифровка Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub> в пространственной группе I4<sub>1</sub>acd (как в случае с Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>) оказалась принципиально невозможной. Кроме того, кристаллическая структура Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub>, не может быть описана, двумя равновероятными моделями (как это возможно в случае с Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>). Данные изоморфные арсениды цинка и кадмия являются низкотемпературными фазами и обладают довольно необычными свойствами. Так, соединение Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> всегда полупроводник *n*-типа, и перекомпенсировать его пока никому не удалось, какие бы примеси в него не вводили. Соединение Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub> всегда имеет проводимость *p*-типа и также не поддается перекомпенсации. Перечисленные особенности этих двух соединений связаны с особенностями химического взаимодействия в них, которые прослеживаются на картах распределения деформационной электронной плотности, построенных по полученным рентгенодифракционным данным.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ Nd(III) и Fe(III) С ДИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Цокур М.Н.

*Краснодарский гуманитарно-технологический колледж, Краснодар, Россия  
marinackur@rambler.ru*

Соединения со структурой перовскита (ABO<sub>3</sub>) привлекают внимание исследователей с 1950 гг. Интерес к этим соединениям вызван, прежде всего, их уникальными сегнетоэлектрическими и магнитными свойствами. Материалы на основе перовскитов широко используются в современной технике для записи и хранения информации, в микроволновых устройствах, в качестве датчиков сенсорных устройств, катализаторов ОВР, в создании тонкослойных мембран для отделения кислорода на основе сложных оксидов со структурой перовскита, обладающих смешанной (электронной и кислородионной) проводимостью. Традиционные методы их синтеза трудо- и энергоемки, перовскиты получаемые спеканием оксидов неоднородны и содержат примеси, ухудшающие их физико-химические характеристики.

Методом электрохимического синтеза нами были получены гетероядерные комплексные соединения неодима(III) и железа(III) с яблочной и фталевой кислотами [1, 2].

Термический анализ малата неодима(III) и железа(III) показал, что в области 65-230 °С NdFe(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O теряет кристаллизационную воду, а при температуре около 300-320 °С происходит разрушение самого малат иона, который при 600 °С переходит в смешанный оксид. Процессы связанные с дегидратацией полученных координационных соединений яблочной кислоты сопровождаются эндоэффектами, это связано с затратами энергии на разрушение связей комплекса с сольватными молекулами воды, удаление адсорбционной воды начинается уже при температуре 50 °С и продолжается до 100-120 °С. В дальнейшем при повышении температуры происходит удаление прочно связанной координационной воды. Несколько другие изменения происходили при термическом анализе в соединениях фталевой кислоты. На первом этапе – отщепление сольватных молекул спирта при 70 - 190 °С, сопровождается экзоэффектом, затем идет образование бензоатов соответствующих металлов, начиная с 300 °С, а далее оксидов соответствующих металлов. Необходимо отметить, что образование смешанного оксида из фталата неодима(III) и железа(III) происходит при более низких температурных значениях, чем в случае гетероядерного координационного соединения яблочной кислоты.

Тот факт, что температуры обезвоживания и полного пиролиза гомо- и гетероядерного координационных соединений различны может служить подтверждением образования индивидуальных соединений, но лишь в комплексе с другими физико-химическими методами исследования полученных соединений. Это вызвано по-видимому различной природой связывания металлов с лигандом в гомо- и гетероядерных координационных соединениях. Прокаливали гетероядерные карбоксилаты при температуре 800 °С в течение двух часов, происходит разложение, приводящее к полному разрушению кристаллической структуры исходных комплексов и образованию соединения состава NdFeO<sub>3</sub>. Изучение оксидов методом рентгенофазового анализа показало, что полученные соединения имеют структуру перовскита. Таким образом, для получения соединения со структурой перовскита состава FeNdO<sub>3</sub> предложен менее трудо- и энергоемкий метод.

1. М.Н. Цокур, В.И. Зеленов, И.В. Шабанова. Патент РФ № 2351602, 10.04.2009, 9.
2. М.Н. Цокур, В.И. Зеленов, И.В. Шабанова. Экологический вестник научных центров ЧЭС, 2005, 4, 74-82.

**POLYNUCLEAR COMPLEXES COMPOSED OF BINUCLEAR  
COMPLEX SUBUNITS AND TETRAZOLATE COLIGANDS**

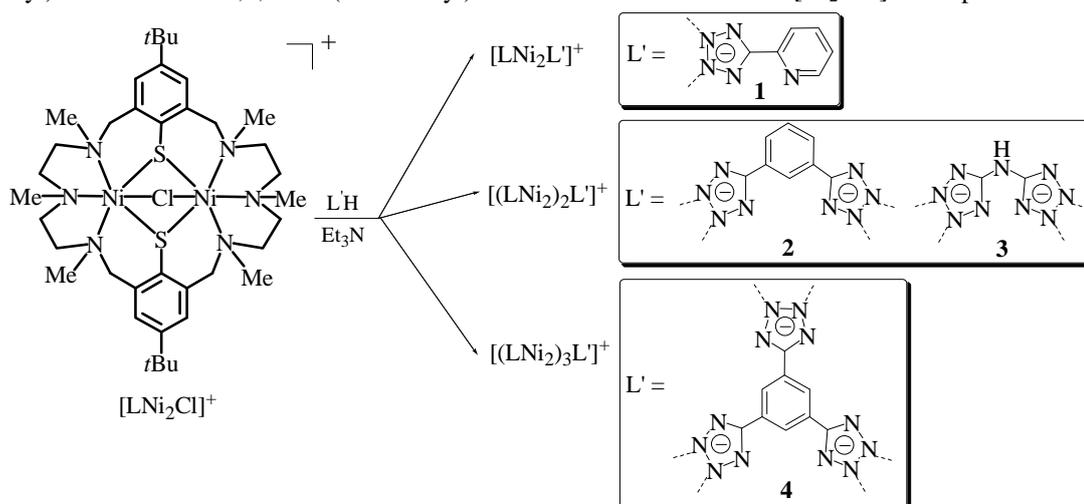
Mosalkova A.P.<sup>1</sup>, Lach J.<sup>2</sup>, Voitekhovich S.V.<sup>1</sup>, Gaponik P.N.<sup>1</sup>, Ivashkevich O.A.<sup>1</sup>, Kersting B.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University, Minsk, Belarus

<sup>2</sup>Institute of Inorganic Chemistry, University of Leipzig, Leipzig, Germany

a.mosalkova@gmail.com

Synthesis of polynuclear macrocyclic nickel(II) complexes based on 24-membered hexamine-dithiophenolate ligand ( $L^{2-}$ ) coligated by 5-R-tetrazolate bridges ( $R = H, Me, Ph, p-C_6H_4$ ) has attracted a special attention in view of interesting magnetic properties of the complexes obtained [1]. In this context, the ability of tetrazol-5-yl units with donor substituents and bended geometry to cooperate with dinickel(II) macrocyclic fragments  $[Ni_2L]^{2+}$  has been examined. It was found that deprotonated 5-(2-pyridyl)tetrazole **1**, 1,3-bis-(5-tetrazolyl)benzene **2**, N,N-bis-(5-tetrazolyl)amine **3** and 1,3,5-tris-(5-tetrazolyl)benzene **4** react with the  $[Ni_2LCl]^+$  complex to afford



corresponding di-, tetra- and hexanickel(II) complexes. The new complexes were either isolated as perchlorate or tetraphenylborate salts and characterized by elemental analysis, MS, UV/Vis and IR spectroscopy. According to X-ray diffraction method tetrazolate unite is bonded in a 2,3-bridging fashion. An analysis of the temperature-dependent magnetic susceptibility data for synthesized complexes revealed that the complexes are high-spin octahedral nickel(II) complexes.

This work was supported by the DAAD (Leonhard-Euler Program) and the Belarusian Republican Foundation of Fundamental Research (grant X11MC-025).

1. J. Lach, S.V. Voitekhovich, V. Lozan, P.N. Gaponik, O.A. Ivashkevich, J. Lincke, D. Lässig, B. Kersting. Z. Anorg. Allgem. Chem., 2010, **636**, 1980-1986.

**ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ ПОРФИРАЗИНОВЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АРОМАТИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАЦИАНОЭТИЛЕНА  
В КАЧЕСТВЕ СТАРТОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Лермонтова С.А., Григорьев И.С., Клапшина Л.Г., Леканова Н.Ю.

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

LermontovaSA@rambler.ru

Нами был разработан новый синтетический подход к темплатной сборке октацианопорфиразиновой макроциклической структуры по реакции тетрацианоэтилена (TCNE) с сэндвичевыми  $\pi$ -комплексами ванадила и иттербия [1].

В настоящей работе указанный подход был применен для синтеза новой серии цианопорфиразиновых металлокомплексов с использованием ряда ароматических производных TCNE. В качестве стартовых соединений были синтезированы следующие ароматические производные TCNE: 2-(4-фторфенил)-1,1,2-трицианоэтилен, 2-(пентафторфенил)-1,1,2-трицианоэтилен и 2-( $\beta$ -нафтил)-1,1,2-трицианоэтилен.

Реакции бис(арен)ванадия и бис(инденил)иттербия с указанными ароматическими трицианоэтиленами проходят аналогично тем, которые были уже описаны в [1].

Полученные данные УФ-, ЭПР-, ИК-спектроскопии в совокупности с результатами элементного анализа и масс-спектрометрии позволяют утверждать, что в результате реакции происходит темплатная сборка порфиразинового макроцикла на катионах металла. Преимуществом данного синтетического подхода

является то, что реакция протекает в очень мягких условиях при комнатной температуре. Это выгодно отличает данный метод синтеза, так как ранее цианозамещенные порфиразины получали нагреванием при 200-250°C солей металлов с производными TCNE в течение нескольких часов.

Ярко окрашенные соединения на основе бис(инденил)иттербия обладают высокой стабильностью на воздухе, как в твердом виде, так и в растворе. Данные УФ- и ИК- спектроскопии подтверждают предположение о том, что, восстановленные формы стартовых лигандов образуют аксиальный фрагмент металлокомплекса. Важной особенностью комплексов иттербия, полученных из ароматических производных TCNE, является наличие у них люминесцентных свойств.

Были получены светоизлучающие пленки высокого оптического качества на основе фотоотверждаемого поликарбонатдиметакрилата, допированные новыми порфиразиновыми комплексами иттербия. Исследование люминесцентных свойств полученных пленок показало наличие в них интенсивной люминесценции в красной области спектра.

Также были получены водорастворимые биосовместимые формы порфиразиновых комплексов иттербия. Приготовленные нами стабильные светоизлучающие водные микросуспензии, допированные люминесцентными металлокомплексами, были опробованы в качестве флюоресцентных маркеров в биомедицинских исследованиях *in vivo* для визуализации модельных опухолей в организме маленьких животных (мышей)

Таким образом, исследования показали, что разработанный синтетический подход позволяет осуществить химический дизайн макроцикла, основанный на введении различных заместителей в периферийное обрамление. Это дает возможность тонкой настройки химических и фотофизических свойств порфиразиновых металлокомплексов и полимерных материалов на их основе.

1 L.G. Klapshina, I.S. Grigoryev, W.E. Douglas. *Chem. Commun.*, 2007, **19**, 1942-1944.

### СИНТЕЗ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(II) С ТРИС(ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)МЕТАНАМИ

Шакирова О.Г.<sup>1</sup>, Стрекалова А.Д.<sup>1</sup>, Далецкий В.А.<sup>1</sup>, Лавренова Л.Г.<sup>1,2</sup>, Жижин К.Ю.<sup>3</sup>  
<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия <sup>2</sup>НИИ  
 Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия  
<sup>3</sup>Институт общей и неорганической химии РАН, Москва, Россия  
[ludm@niic.nsc.ru](mailto:ludm@niic.nsc.ru)

Актуальным направлением химии координационных соединений является синтез и исследование комплексов, обладающих способностью переходить из низкоспинового (НС) в высокоспиновое (ВС) состояние под воздействием внешних факторов – температуры, давления или света определенной длины волны. Одним из классов соединений, обладающих такими свойствами, являются комплексы железа(II) с производными *трис*(пиразол-1-ил)метана (L). В данных соединениях общего состава  $[\text{FeL}_2]\text{A}_m \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (где A – одно- или двухзарядный анионы;  $n=0-2$ ) наблюдается спиновый переход  $^1\text{A}_1 \leftrightarrow ^5\text{T}_2$ , который сопровождается термохромизмом – окраска комплексов переходит от розовой (НС фаза) к белой (ВС фаза). Это потенциально позволяет применять данные комплексы в молекулярной электронике и использовать их как термохромные материалы. Кроме этого, комплексы металлов с замещенными пиразолами являются биомиметиками некоторых металло-протеинов, а также представляют практический интерес в связи с их биологической (антиоксидантной, гербицидной, фунгицидной) активностью.

Нами разработаны методики синтеза ряда моноядерных соединений *клозо*-боратов железа(II) состава  $[\text{FeL}_2]\text{A} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (где L = *трис*(пиразол-1-ил)метан ( $\text{L}^1$ ) и *трис*(3,5-диметилпиразол-1-ил)метан ( $\text{L}^2$ ); A =  $\text{V}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ ,  $\text{V}_{10}\text{Cl}_{10}^{2-}$ ,  $\text{V}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ ,  $n=0-2$ ). Комплексы получали путем взаимодействия водного раствора железа(II) с этанольным или ацетоновым раствором лиганда при соотношении Fe:L = 1:2 или 1:3 ( $\text{C}_{\text{Fe}} \approx 0.1$  моль/л) в присутствии восстановителя и слабо подкисляющего реагента (аскорбиновая кислота). Осадки комплексных соединений образовывались после прибавления водного раствора 1,5- или 2-кратного мольного избытка соли соответствующего кластерного аниона. Комплексы изучены методами статической магнитной восприимчивости, электронной и ИК-спектроскопии. Соединения имеют моноядерное строение за счет тридентатно-циклической координации лиганда к Fe(II) атомами N(2) трех пиразольных циклов.

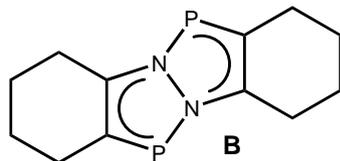
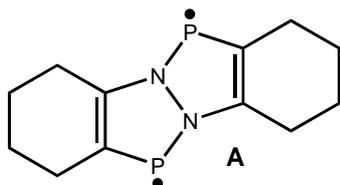
Изучение зависимости эффективного магнитного момента ( $\mu_{\text{эфф}}$ ) от температуры показало, что в комплексах с  $\text{L}^1$  наблюдается высокотемпературный спиновый переход (СП)  $^1\text{A}_1 \leftrightarrow ^5\text{T}_2$ , который сопровождается термохромизмом (переход цвета розовый ↔ белый). Температура перехода ( $T_c$ ) для  $[\text{FeL}^1_2]\text{V}_{10}\text{H}_{10}$  и  $[\text{FeL}^1_2]\text{V}_{12}\text{H}_{12}$  составляет соответственно 375 и 405 К. Соединение  $[\text{FeL}^1_2]\text{V}_{10}\text{Cl}_{10}$  обладает неполным высокотемпературным СП и разлагается при нагревании выше 440 К. Комплексы с  $\text{L}^2$

состава  $[\text{FeL}^2_2]\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  и  $[\text{FeL}^2_2]\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  при комнатной температуре являются высокоспиновыми, и их магнитный момент при охлаждении изменяется незначительно.

Исследования выполнялись в рамках Государственного контракта № 02.740.11.0628, выполняемого в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013).

### CENTROSYMMETRIC N,N'-ANNULATED DIPHOSPHOLE WITH HIGHLY STABLE SINGLET GROUND STATE. DFT CALCULATIONS AND EXPERIMENTAL EVIDENCE

Lukoyanova O.V., Sushev V.V., Panova Yu.S., Baranov E.V., Ketkov S. Yu., Kornev A.N., Abakumov G.A.  
G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Rus. Acad. Sci., Nizhny Novgorod, Russia  
olga.novikova@iomc.ras.ru



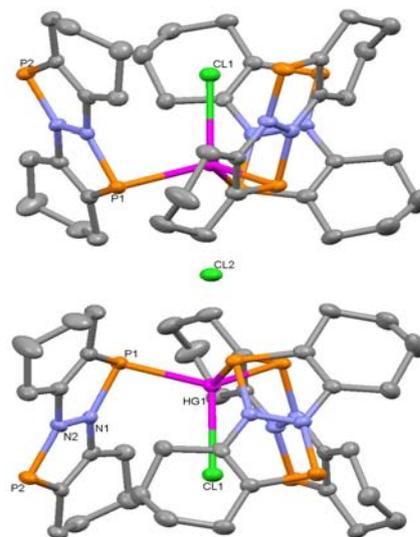
It is known, that hydrazine-based molecules may form remarkably stable free radicals or cation-radicals (verdazyl, for example). Our attempts to synthesize biradical **A** by reduction of the corresponding dichloroderivation afford diamagnetic molecule with almost identical IR spectrum compared to the starting compound.

DFT calculations revealed that singlet state structure **B** is more energetically favorable by 40.1 kcal/mol than triplet form **A**. Geometries were optimized at the B3LYP/6-31G(d) level. The P-N bond lengths (1.76 Å) are in the range typical for the phosphazanes; while the N-N distance of 1.37 Å is rather shorter than that usually known for hydrazines. The heterocyclic system containing annulated five-membered rings, is entirely planar. Such arrangement enhances the effective overlap of the molecular orbitals along the fragments P-C-C-N to form a conjugated 10e-system of an essentially new type.

The three highest occupied orbitals of structure **B** are mainly localized on the annulated heterocycles. NBO analysis of optimized structure **B** shows significant charge separation in the five-membered cycles: the N atoms bear partially negative charges (-0.394) while the P atoms are positively charged (+0.592); the carbon atoms, bonded to nitrogen and phosphorus, have partial charges of +0.141 and +0.422, respectively.

We have succeeded in the synthesis of the mercury complex compound of the formula  $\{[(\text{PNNP})_3\text{HgCl}]_2(\mu\text{-Cl})\}^+\text{Cl}^-$  which provides the first structural evidence for existence of molecule **B** as a free, non-charged ligand. Despite the Hg-P distances (2.56 Å) are essentially shorter than the sum of the corresponding Van-der-Waals radii (3.35 Å), this is the longest bond known for Hg-P interaction. The P-N bonds adjacent to the Hg atom have the same lengths as in the calculated structure **B**, while the distant ones became shorter. The N-N bond lengths of 1.37 Å are comparable with those in structure **B**. The Hg-P bonds form angles of  $105.7^\circ$  with the ligand planes.

*Acknowledgements: this work was supported by President of RF grant for the support of leading scientific schools (No 4182.2008.3).*



### ГЕТЕРОСПИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) И ПИРАЗОЛИЛЗАМЕЩЕННЫХ НИТРОНИЛНИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Костина Э.Т.<sup>1,2</sup>, Фокин С.В.<sup>1,2</sup>, Романенко Г.В.<sup>1</sup>, Богомяков А.С.<sup>1</sup>, Овчаренко В.О.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт «Международный томографический центр»  
Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия  
elvina@tomo.nsc.ru

Перспективным направлением в области дизайна магнитноактивных материалов является получение разнообразных координационных соединений на основе ионов переходных металлов и радикалов органической природы. В последнее время число таких объектов стремительно увеличивается, а часть из них демонстрирует особые физико-химические свойства. Сравнительно недавно были обнаружены

комплексы с необычным поведением эффективного магнитного момента от температуры ( $\mu_{\text{eff}}(T)$ ) [1]. Данные объекты получили название «дышащие» кристаллы – соединения на основе бис(гексафторацетилацетонато)меди(II)  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2]$  и пиразолилзамещенных нитронилнитроксильных радикалов ( $L^R$ ) (рис. 1а). К их основной особенности относят обратимость структурных фазовых переходов, вызывающих магнитные аномалии, при изменении температуры в кристаллической фазе вещества. Было продемонстрировано, что изменение алкильного заместителя при атоме азота пиразольного цикла  $L^R$  существенно и непредсказуемо отражается на строении и магнитных свойствах получающихся соединений [1]. Целью данного исследования является расширение и получение новой информации о таких необычных системах путем изучения влияния дополнительных алкильных заместителей в различных положениях пиразольного цикла  $L^R$  на структуру и магнитные свойства комплексов. В результате работы были синтезированы новые радикалы заданного строения, получены комплексы, обладающие необычными магнитными свойствами и изучены их магнитные и структурные характеристики.

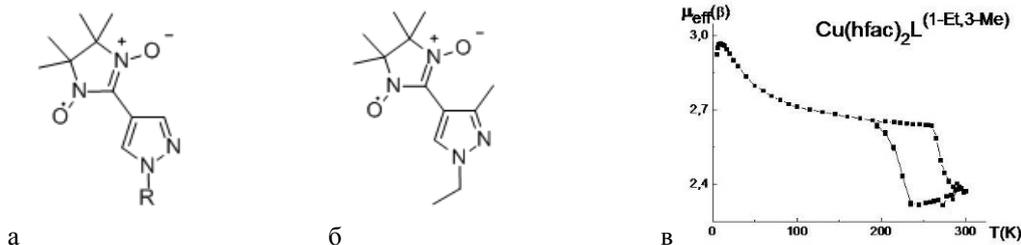


Рис. 1. Радикалы  $L^R$  (а),  $L^{\text{Et,Me}}$  (б) и график зависимости  $\mu_{\text{eff}}(T)$  для  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2L^{\text{Et,Me}}]_n$  (в).

Так, обнаружено, что в твердой фазе комплекса  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2]$  и  $L^{\text{Et,Me}}$  (рис. 1б) структурная перестройка сопровождается резким изменением расстояния Cu-N на величину 1.923 Å. При проведении измерений  $\mu_{\text{eff}}(T)$  (рис. 1в), стартуя с низких температур, структурный переход происходит при  $T \sim 270$  К, в то время как при охлаждении монокристалла переход наблюдается при 225 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (09-03-00091), программы РАН и СО РАН, ГК №П2439

1. В.И. Овчаренко, К.Ю. Марюнина, С.В. Фокин, Е.В. Третьяков, Г.В. Романенко, В.Н. Икорский *Известия Академии наук. Серия химическая*, 2004, **11**, 2304-2325.

### ИЗОМЕРИЯ В КООРДИНАЦИОННО-НЕНАСЫЩЕННЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ(II) С 2-(ДИФЕНИЛАЦЕТИЛ)ИНДАНДИОНОМ-1,3

Палкина К.К.<sup>1</sup>, Кочетов А.Н.<sup>2</sup>, Чураков А.В.<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Испытательный лабораторный центр ГУП «Московский городской центр дезинфекции», Москва  
kochchem@mail.ru

Рассмотрено комплексообразование переходных металлов ( $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ) с 2-(дифенилацетил)индандионом-1,3 (HL) являющимся циклическим  $\beta, \beta'$ -трикарбонильным соединением. Известно, что переходные элементы склонны дополнять свою внутреннюю координационную сферу донорными лигандами во внутрикомплексных соединениях с  $\beta$ -дикарбонильными соединениями, что приводит к образованию аддуктов с молекулами растворителя или соседними уже связанными лигандами.

Было выявлено образование в среде ДМСО и  $\text{CHCl}_3$  комплексных соединений составов  $[\text{M}(\text{ДМСО})_2\text{L}_2] \cdot \text{CHCl}_3$  ( $\text{M} = \text{Mn}^{\text{II}}$ ), и  $[\text{M}(\text{ДМСО})_2\text{L}_2]$  ( $\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ). Для первого типа характерно реализация низкосимметричной архитектуры в которой депротонированные бидентатно координированные лиганды занимают экваториальные и аксиальную позиции, а несимметричные координационные центры ( $\text{Mn}^{\text{II}}$ ) образуют цепочечные структуры за счет образования дополнительных парных контактов С-Н...О между молекулами  $\text{CHCl}_3$  и атомами кислорода L соседних координационных центров [1]. Для второй группы изученных комплексов характерно экваториальное расположение депротонированных лигандов, одновременно с различной ориентацией *цис*- (для  $\text{Co}^{\text{II}}$ ) и *транс*- (для  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ) относительно центрального атома металла.

По-видимому, кооперативный эффект от реализации большого числа слабых направленных взаимодействий С-Н...л и  $\pi$ -стэкинг-взаимодействий между сопряженными и ароматическими системами может приводить к реализации менее термодинамически устойчивых, на первый взгляд, конфигураций для комплексных соединений  $\text{Mn}^{\text{II}}$  и  $\text{Co}^{\text{II}}$ .

1. К.К. Палкина, А.Н. Кочетов. *Ж. неорг. химии*, 2010, **55**, 889-894.

## НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ АКВАКОМПЛЕКСНЫЙ НАТРИЙКАЛЬЦИЙТРИПОЛИФОСФАТ И ЕГО ПЕРОКСОПРОИЗВОДНЫЕ: СИНТЕЗ, КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ, МИКРОМОРФОЛОГИЯ

Скогарева Л.С., Иванов В.К., Пилипенко Г.П., Трипольская Т.А.

Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии  
им. Н.С.Курнакова РАН, Москва, Россия  
skog@igic.ras.ru

Применяемый для биокерамики синтетический гидроксиапатит является аналогом минеральной составляющей костной ткани – нанокристаллического замещенного гидроксиапатита. Как показали последние исследования, остеобласты, формирующие костную ткань, содержат также полифосфаты [1]. Под контролем ферментов полифосфаткиназы и полифосфатазы полифосфаты участвуют в обратимом процессе накопления и расходования фосфата в живом организме. Осаждающиеся из межклеточной жидкости фосфатные частицы трансформируются в “биологический апатит”. Исследование полифосфатов кальция на наноуровне важно для понимания происходящих в организме биохимических процессов, а также для создания новых кальцийфосфатных функциональных материалов для биокерамики. Введение в состав биокомпозитов пероксополифосфатов позволит обеспечить антисептическую и противовоспалительную активность имплантата.

В данной работе синтезирован и исследован методами ИК-спектроскопии, электронной микроскопии, РФА, ТГА цепочечный натрийкальцийтриполифосфат (ТПФ). Проведение синтеза соединения на органической матрице – желатине – позволило получить наноструктурированный ТПФ в виде высокопористых сфероидных гранул размером 1–4 мкм, состоящих из пластинчатых наночастиц толщиной 10–30 нм.

Разработаны методы синтеза пероксопроизводных ТПФ реакцией ТПФ с пероксидом водорода (с 50–96% растворами и в парах). Широкий интервал содержания пероксида водорода в соединениях (до 16%) позволяет получать препараты с регулируемым и безопасным для живого организма количеством активного кислорода. Обратимый процесс замещения молекул воды в координационной сфере кальция молекулами пероксида водорода не изменяет характера микроструктуры. В пероксо соединениях сохраняется ажурная наноструктура зерен и высокая пористость. Гранулы размером около 3 мкм состоят из “нанолепестков” толщиной 15–20 нм. Входящий в состав пероксо соединений пероксид водорода, наряду с антибактериальными свойствами, может выполнять также функцию порообразователя, что будет способствовать большей биосовместимости материала.

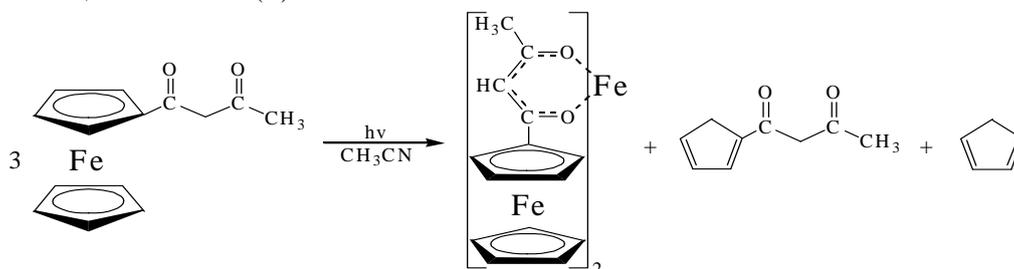
1. Х.С. Шрёдер, Л. Курц, В.Е.Г. Мюллер, Б. Лоренц. *Биохимия*, 2000, **65**, 353–361.

### ФОТОЛИЗ ФЕРРОЦЕНОИЛАЦЕТОНА В РАСТВОРЕ

Фабинский П.В., Сергеев Е.Е., Фёдоров В.А.

Сибирский государственный технологический университет, Красноярск, Россия  
chem@sibstu.kts.ru

Фотохимия металлоорганических р-комплексов представляет собой относительно мало изученную область, особенно в случае исследования взаимодействия в-дикетонов ферроцена с УФ излучением. Облучением ферроценоилацетона УФ лучами в координирующем растворителе синтезирован бис-ферроценоилацетонат железа (II).



Механизм данной реакции изучен на примере других родственных соединений и описан в литературе [1]. Все продукты данной реакции полностью нами были подтверждены в результате серии анализов.

Комплекс представляет собой твёрдый порошок, брутто-формула которого  $C_{28}H_{26}Fe_2O_4$ . Элементарный анализ на С и Н выполнен на СНН-анализаторе Vario EL III (Elementar), а на содержание Fe рентгенофлуорисцентным на спектрометре Axioms Advanced (Panalytical). Образование комплекса подтверждается чёткими аналитическими признаками ИК спектроскопией. ИК-спектр поглощения

получен на ИК-Фурье спектрометре Vector 22 (Bruker) в диапазоне 4000–400 см<sup>-1</sup> (в матрице KBr). Исследование комплекса в области комплексообразующего и ферроценильного атомов железа проведено спектроскопией Мессбауэра. Мессбауэровский <sup>57</sup>Fe-спектр поглощения получен на г-резонансном спектрометре, работающем в режиме постоянного ускорения с источником <sup>57</sup>Co в матрице Сг.

На основании спектроскопических исследований в сочетании с результатами элементного анализа комплексу следует приписать хелатное строение, а суммарная реакция фотолитического протекания протекает по схеме изображенной выше.

Масс-спектрометрическим методом исследован термолиз полученного комплекса в инертной атмосфере. Предложен механизм термораспада комплекса, учитывающий влияние сэндвичевого фрагмента на прочность связей в хелатном цикле.

1. De-Ji Che, Gang Li, X.L. Yao, D.P. Zou. *J. Organometallic chem.*, 1998, **568**, 165-169.

### КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ(IV) С БЕТА-АЛАНИНОМ

Ковтунова Л.М.<sup>1,2</sup>, Крылова Л.Ф.<sup>1</sup>, Романенко Г.В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Новосибирский государственный университет», г. Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>3</sup>Учреждение Российской академии наук Институт "Международный томографический центр" СО РАН, г. Новосибирск, Россия  
gchem@fen.nsu.ru

В литературе комплексы Pt(IV) с аминокислотами представлены значительно меньше по сравнению с систематически изученными комплексами Pt(II). В основном имеются данные о комплексах Pt(IV) с простейшими α-аминокислотами – глицином и аланином. Сведения о комплексообразовании Pt(IV) с β-аминокислотами в литературе отсутствуют. В настоящей работе были разработаны пути синтеза и выделения твердых фаз комплексов Pt(IV) с β-аланином (β-AlaH = NH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH) двух типов: *цис*-, *транс*-[Pt(β-AlaH)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>], с монодентатной координацией β-аланина (через NH<sub>2</sub>-группу), и *цис*-, *транс*-[Pt(β-Ala)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], в которых лиганды координируются бидентатно (через NH<sub>2</sub>- и ОСО-группы).

Для синтеза комплексов использовали реакцию окисления бисхелатных комплексов Pt(II) с β-аланином. В качестве окислителя для получения комплексов Pt(IV) с монодентатной координацией лиганда использовали нитрат калия в концентрированной соляной кислоте, а для получения комплексов с бидентатной координацией β-аланина – пероксид водорода в кислой среде.

С помощью <sup>195</sup>Pt ЯМР спектроскопии было показано, что в отличие от α-аминокислотных комплексов Pt(IV) замыкание 6-ти членного цикла в комплексах с монодентатной координацией лиганда [Pt(β-AlaH)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] ни в кислой, ни в щелочной среде не происходит. Кроме того, отметим, что в щелочной среде комплексы платины(IV) [Pt(β-AlaH)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] восстанавливаются до бисхелатных комплексов Pt(II).

Твердые фазы синтезированных комплексов были идентифицированы методами мультитрапезной ЯМР- (на ядрах <sup>195</sup>Pt, <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H), ИК-спектроскопии, рентгеноструктурным анализом, рентгенофазовым анализом и элементным анализом.

Исследование выполнялось при финансовой поддержке Государственного контракта № 02.740.11.0628, от 29.03.2010 г. в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013, а также тематического плана по заданию Рособразования НИИР 1.12.06. Авторы благодарны за оказанную финансовую поддержку.

### АДДУКТ ДИ-ИЗО-БУТИЛДИТИОКАРБАМАТНОГО КОМПЛЕКСА КАДМИЯ С ПИРИДИНОМ: СИНТЕЗ, МАС ЯМР (<sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N, <sup>113</sup>Cd), РСА И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ

Заева А.С., Филиппова Т.С., Иванов А.В.

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск, Россия  
anzaeva@rambler.ru

В дитиокарбаматных комплексах переходных металлов комплексообразователь, как правило, координационно ненасыщен и поэтому проявляет способность к обратимому присоединению молекул органических N-, O-, S-, P-донорных оснований. Образующиеся в результате этого межмолекулярные комплексы (аддукты) могут использоваться для получения пленочных сульфидов переходных металлов

(материалов для полупроводниковых и люминесцентных пленок) методом газофазного химического осаждения.

Ранее нами были получены и систематически исследованы кристаллические аддукты диалкилдитиокарбаматных комплексов цинка и меди(II) с N-донорными основаниями диалкиламещенного и циклического строения общего состава  $[M(NHR'_2)(S_2CNR_2)_2]$  ( $M = Zn, {}^{63/65}Cu$ ;  $R = CH_3, C_2H_5$ ;  $R_2 = (CH_2)_4O$ ;  $R' = C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, iso-C_4H_9$ ;  $R'_2 = (CH_2)_5$ ) [1-3]. По данным РСА, ЭПР и MAS ЯМР ( ${}^{13}C, {}^{15}N$ ) спектроскопии установлено, что кристаллические аддукты состава  $[M\{NH(CH_2)_5\}\{S_2CN(CH_3)_2\}_2]$  ( $M = Zn, {}^{63/65}Cu$ ) [1] и  $[Zn\{NH(iso-C_4H_9)_2\}\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_2]$  [3] существуют в двух изомерных молекулярных формах, соотносящихся как конформационные изомеры.

Целью настоящей работы явилось получение кристаллического аддукта ди-*изо*-бутилдитиокарбаматного комплекса кадмия с пиридином состава  $[Cd\{C_5H_5N\}\{S_2CN(iso-C_4H_7)_2\}_2]$ . Строение, спектральные свойства и термическое поведение полученного соединения изучены методами РСА, мультядерной ( ${}^{13}C, {}^{15}N, {}^{113}Cd$ ) MAS ЯМР спектроскопии и синхронного термического анализа (СТА), включающим одновременную регистрацию кривых термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии. В структуре аддукта кадмий координирует четыре атома серы двух дитиокарбаматных лигандов и атом азота молекулы пиридина с образованием хромофора  $[CdS_4N]$ , геометрия которого близка к идеальной тетрагональной пирамиде ( $C_{4v}$ ). Основание пирамиды образуют четыре атома серы двух терминальных  $S,S'$ -хелатных дитиокарбаматных лиганда, а в вершине находится атом азота координированной молекулы основания. Для количественной характеристики структурного состояния кадмия в пятерном окружении, из MAS ЯМР  ${}^{113}Cd$  спектров были рассчитаны параметры анизотропии тензора хим.сдвига  ${}^{113}Cd$ : анизотропия хим.сдвига  $\delta_{aniso} = \delta_{zz} - \delta_{iso}$  и параметр асимметрии  $\eta = (\delta_{yy} - \delta_{xx})/(\delta_{zz} - \delta_{iso})$ , близкий случаю аксиальной симметрии ( $\eta = 0.25$ ). По данным СТА термическое разложение полученного аддукта кадмия протекает в два этапа и включает десорбцию координированных молекул пиридина с последующей термической деструкцией «ди-*изо*-бутилдитиокарбаматной части» с образованием желто-оранжевого сульфида кадмия в качестве конечного продукта.

1. А.В. Иванов, А.С. Заева, А.В. Герасименко, Т.А. Родина. *Коорд. химия*, 2008, **34**, 696-705.
2. А.В. Иванов, А.С. Заева, Е.В. Новикова, В. Форшлинг. *Журн. неорган. химии*, 2007, **52**, 756-762.
3. А.В. Иванов, А.С. Заева, А.В. Герасименко, В. Форшлинг. *Докл. Акад. наук*, 2005, **404**, 505-509.

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ Zn(II), Cd(II), In(III), СОДЕРЖАЩИХ НЕЙТРАЛЬНЫЕ *o*-ИМИНОХИНОНОВЫЕ, *o*-ХИНОНОВЫЕ ЛИГАНДЫ

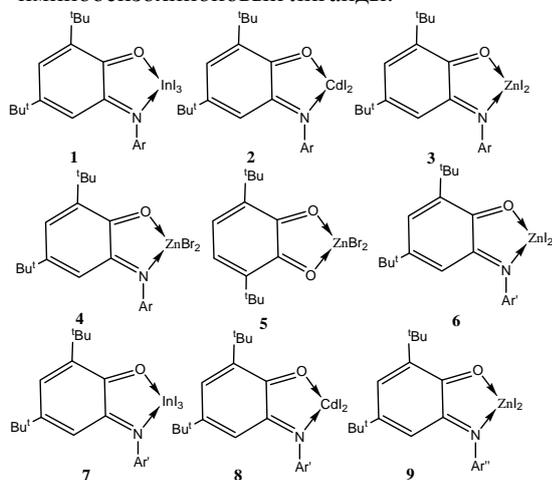
Смолянинов И.В.<sup>1</sup>, Мещерякова И.Н.<sup>2</sup>, Пискунов А.В.<sup>2</sup>, Берберова Н.Т.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Южный научный центр Российской академии наук, Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup> Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Н.Новгород, Россия

<sup>3</sup> Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия  
thiophen@mail.ru

Методом циклической вольтамперометрии были исследованы электрохимические свойства комплексов металлов (**1-9**), содержащих координированные пространственно-затрудненные *o*-бензохиноновый и *o*-иминобензохиноновый лиганды.



Ar - 2,6-ди-*н*-пропилфенил;  
Ar' - 2,6-дизтилфенил;  
Ar'' - 2,6-диметилфенил

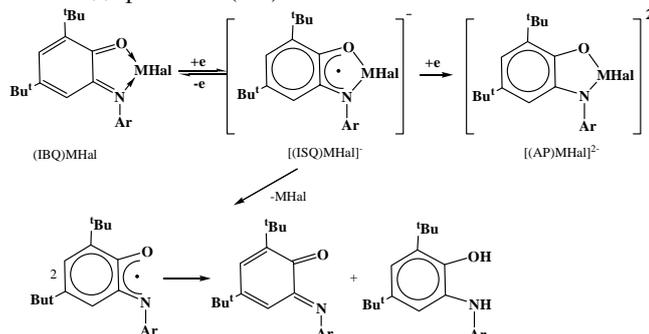
Электрохимические характеристики комплексов **1-9** (Pt-электрод,  $CH_2Cl_2$ ,  $V = 0.2$  В/с,  $0.1$  М  $NBu_4ClO_4$ ,  $C = 2 \cdot 10^{-3}$ , Ag, отн. Ag/AgCl/KCl (нас.))

N	$E_{1/2}^{Red.1}$ В	$I_a/I_c$	n	$E_{1/2}^{Red.2}$ В	$I_a/I_c$	n
1	0.54	0.70	1.0	0.03	-	-
2	0.72	0.93	1.0	-0.04	-	-
3	0.73	-	1.0	0.20	0.92	$n < 1$
4	0.21	0.90	1.0	-0.28	-	-
5	0.70	0.86	1.0	0.43		
6	0.75	0.87	1.0	0.24	1.0	$n < 1$
7	0.59	0.77	1.0	0.11		
8	0.75	0.85	1.0	0.03	-	-
9	0.73	0.70	1.0	0.21	0.62	$n < 1$

$I_c/I_a$  – отношение токов обратного катодного и прямого анодного пиков; n – число переносимых электронов относительно ферроцена.

## Секция 1

Обнаружено, что восстановление комплексов протекает в анодной области в две стадии, первая из которых имеет квазиобратимый характер и отвечает переходу *o*-иминокинон/*o*-иминосемихинон (ISQ), а вторая – *o*-иминосемихинон/*o*-амидофенолят (AP).



Взаимодействие с металлоцентром приводит к анодному сдвигу редокс-показателей комплексов на 1.2÷1.4В по сравнению со свободными лигандами. Увеличение акцепторных способностей органических фрагментов достигается за счет координации с кислотами Льюиса.

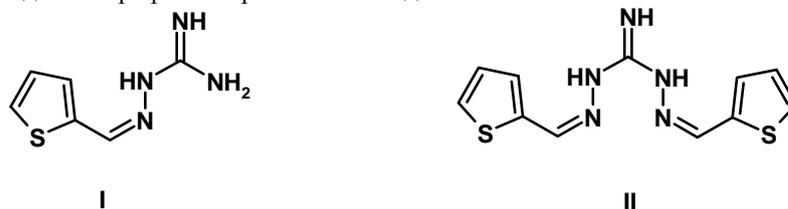
Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП (ГК № 16.740.11.0441), РФФИ (№ 11-03-00389-а, 10-03-00921-а), грантов президента РФ (МК-1156.2011.3, МК-614.2011.3).

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ РТУТИ (II) С ГУАНИЛГИДРАЗОНАМИ ТИОФЕН-2-КАРБАЛЬДЕГИДА В РАСТВОРЕ

Артемьева Е.Ю., Коншина Дж.Н., Коншин В.В.  
Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия  
jfox@list.ru

Применение ртути и ее соединений в качестве катализаторов, компонентов взрывчатых веществ, антисептиков различных поверхностей, протравителей семян, обуславливает расширение ассортимента используемых ртутьсодержащих субстратов.

Нами проведено изучение взаимодействия гуанил- (I) и бис-гуанилгидразона (II) тиофен-2-карбальдегида с использованием метода спектрофотометрии в УФ и видимой области.



Для получения основных спектральных характеристик соединений ртути с лигандами были проанализированы электронные спектры поглощения при различных значениях pH растворов. Критериями выбора оптимального значения pH служили два фактора - максимальное значение разницы положений максимумов полос поглощения реагента и комплекса и значение оптической плотности в максимуме полосы поглощения комплексного соединения. Максимум поглощения реагента батохромно смещается при увеличении pH среды, и наиболее эффективное комплексообразование можно наблюдать при pH 9 - создаваемом боратным буфером, которое было выбрано для дальнейшей работы.

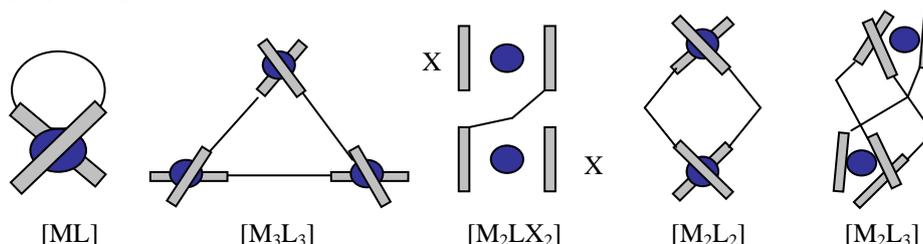
Для установления состава образующихся в растворе комплексных соединений при выбранном значении pH был применен метод Гарвея - Менинга в интегральной и дифференциальной форме. Изучение проводили, обрабатывая две серии сопряженных экспериментальных данных при варьировании концентрации металла и избытке реагента, а в другом случае при избытке металла и переменной концентрации реагента. Стехиометрию хелата рассчитывали как отношение угловых коэффициентов сопряженных прямых. При обработке как интегральных, так и дифференциальных кривых отношение угловых коэффициентов для реагентов и металла составляют 1(Hg(II)) : 2(реагент I), 2(Hg(II)) : 3(реагент II). Для расчета условной константы устойчивости был выбран метод, предложенный Гао - бетта-коррекция, который позволяет использовать для расчета данные дифференциальной спектрофотометрии при перекрывании полос поглощения в случае образования комплексных соединений составом не 1:1, рассчитанные условные константы устойчивости комплексных соединений имеют значения lgK (реагент I) = 8.3 ± 0.6, lgK (реагент II) = 13.5 ± 0.3.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 09-03-01024-а и гранта Президента РФ МК-2665.2011.3

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ БИС(2,4,7,9-ТЕТРАМЕТИЛ-8-ЭТИЛДИПИРРОЛИЛМЕТЕН-3-ИЛ) АЦЕТИЛЕНА С АЦЕТАТОМ Zn(II)**

Гусева Г.Б., Антина Е.В., Вьюгин А.И., Нуранеева Е.И.  
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
[gbg@isc-ras.ru](mailto:gbg@isc-ras.ru)

Анализ опубликованных к настоящему времени данных свидетельствует о большом разнообразии структур координационных соединений 3,3'-бис(дипирролилметенов): моноядерные [ML], биядерные гетеролигандные односпиральные [M<sub>2</sub>L(X)<sub>2</sub>], гомолигандные двухспиральные [M<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] и трехспиральные [M<sub>2</sub>L<sub>3</sub>], молекулярные треугольники состава [M<sub>3</sub>L<sub>3</sub>]:



Состав и свойства бис(дипирролилметеновых) координационных соединений в значительной степени зависят от структурной предорганизации лиганда к формированию координационных узлов с удобной для конкретного комплексообразователя геометрией, которая, в свою очередь, относительно легко регулируется за счет структурных эффектов. Одним из основных структурных факторов, наиболее значимо влияющих на физико-химические свойства линейных олигопирролов, является природа спейсера между дипирролилметеновыми доменами. В настоящей работе, на примере бис(2,4,7,9-тетраметил-8-этилдипирролилметен-3-ил)ацетилен дигидробромида (H<sub>2</sub>L·2HBr), в молекуле которого симметрично алкилированные дипирролилметеновые фрагменты соединены «жестким» ацетиленовым спейсером, методом спектрофотометрического титрования изучены процессы координации лиганда ионами цинка в среде ДМФА при 298,15 К. Спектрофотометрический контроль показал, что комплексообразование в системе H<sub>2</sub>L–Zn(AcO)<sub>2</sub>–ДМФА сопровождается типичными спектральными превращениями: в ЭСП реакционных смесей уменьшается поглощение на характеристической полосе лиганда параллельно с появлением и ростом интенсивной полосы продуктов координации в более длинноволновой области и полосы переноса заряда. Анализ полученных результатов с учетом литературных данных [1] показал, что продуктом реакции является биядерный гетеролигандный моноспиральный геликат состава [Zn<sub>2</sub>L(AcO)<sub>2</sub>].

В докладе обсуждаются общие закономерности влияния особенности строения лигандов и условий среды на процессы комплексообразования 2,2'- и 3,3'- бис(дипирролилметенов) с ионами d-металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов» (2011 г.)

1. Tabitha E. Wood and Alison Thompson. *Chem. Rev.* 2007, **107**, 1831-1861.

**ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ НА НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА VF<sub>2</sub>-КОМПЛЕКСОВ ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНОВ**

Ютанова С.Л., Березин М.Б., Семейкин А.С., Антина Е.В., Гусева Г.Б., Вьюгин А.И.  
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
[mhb@isc-ras.ru](mailto:mhb@isc-ras.ru)

Дифторборатные комплексы дипирролилметенов (BODIPY) обладают рядом практически полезных свойств, в частности, интенсивным поглощением и испусканием в видимой области спектрального диапазона. Установление влияния функционального замещения в молекуле на свойства BODIPY и разработка методов направленной модификации молекулы являются одним из путей получения материалов с новыми практически полезными свойствами. В связи с этим нами синтезированы VF<sub>2</sub>-комплексы 3,3',5,5'-тетраметил-дипирролилметена-2,2', 3,3',4,4',5,5'-гексаметил-дипирролилметена-2,2', 3,3',4,4',5,5'-тетраметил-4,4'-диэтилдипирролилметена-2,2', *ms*-фенил-3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-диэтилдипирролилметена, 3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-дибутилдипирролилметена-2,2', 3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-диамилдипирролилметена-2,2', 3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-дигексилдипирролилметена-2,2', 3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-дигептилдипирролилметена-2,2' и 3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-дибензилдипирролилметена-

2,2'. Все комплексы получали из соответствующих дипирролилметенов гидробромидов в среде безводного дихлорметана с добавкой 10-кратного по отношению к лиганду избытка триэтиламина с последующим внесением эфирата трифторида бора. Состав исходных и полученных соединений подтвержден данными элементного анализа, <sup>1</sup>H ЯМР и ИК-спектроскопии.

При исследовании электронных спектров поглощения и испускания полученных соединений в органических растворителях различной природы (циклогексан, бензол, этанол, хлороформ, ДМФА) установлено, что максимумы интенсивной полосы поглощения соединений находятся в области 509-545 нм. Величины Стоксова сдвига для соединений в изученных растворителях колеблются в интервале 10-20 нм. Синтезированные BODIPY характеризуются высокими квантовыми выходами флуоресценции ( $\Phi_f=0.99$ ) и значительными величинами времени жизни флуоресценции ( $\tau_f$ ). Показано, что замена неполярных растворителей на полярные вызывает существенное понижение квантового выхода комплексов.

Таким образом, высокая селективность флуоресцентных свойств в растворителях различной природы позволяет использовать полученные соединения в качестве флуоресцентной пробы на полярность среды. Отдельно следует отметить, что отсутствие агрегации молекул синтезированных BODIPY в метаноле в области рабочих концентраций обеспечивает значительные преимущества применения дипирролилметеновых красителей в качестве лимитеров жесткого лазерного излучения по сравнению с родаминовыми.

Полученные результаты обсуждаются в докладе.

*Работа выполнена при финансовой поддержке АВЦП "Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2011 гг.)" (проект № 2.1.1/827).*

### ТЕРМОДИНАМИКА СМЕШАННОЛИГАНДНОГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТА РТУТИ(II) С АМИНОКИСЛОТАМИ И ДИПЕПТИДАМИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Кривоногих Т.С.<sup>1</sup>, Пырзу Д.Ф.<sup>1</sup>, Козловский Е.В.<sup>1</sup>, Груздев М.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*

<sup>2</sup>*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*

*E-mail: pyreu@mail.ru*

Ранее была изучена устойчивость смешаннолигандных комплексов этилендиаминтетраацетата Hg(II) с галогенид-ионами, а также различными моно- и диаминными лигандами. Большое сродство катиона Hg(II) к донорным атомам N и S делает аминокислоты с дополнительными донорными группами (His, Lys, Arg, Cys, Met и др.) перспективными объектами данного исследования. Это имеет большое значение при рассмотрении вопроса о связывании ртути белковым комплексом и ее транспорте в организме человека, а также при выведении ртути из организма посредством хелатотерапии. Учет комплексонлигандных комплексонатов Hg(II) необходим и при комплексометрическом определении катионов металлов с предварительным маскированием Hg(II) различными S-содержащими комплексообразующими агентами (тиолами). В связи с этим представляет интерес изучение систем Hg<sup>2+</sup> - Edta<sup>4-</sup> - аминокислота, дипептид в водном растворе с целью определения дентатности и типов координации лигандов в смешанном комплексе.

В ходе работы была проведена серия pH-потенциометрических титрований растворов, содержащих K<sub>2</sub>HgEdta и HL·HCl (HL) (L = Arg, Orn, Cys, Ser, GlyGly) раствором NaOH при 25°C и ионной силе 0,5 (KNO<sub>3</sub>) при соотношениях HgEdta : L = 2:1, 1:1. ЭДС цепи с переносом, включающей стеклянный и хлорсеребряный электроды, измеряли компенсационным методом. Обработку экспериментальных данных pH-метрических измерений проводили по программе PHMETR [1], основанной на минимизации функции правдоподобия  $F = \sum (p_c H_{\text{эксп.}} - p_c H_{\text{расч.}})^2$ , где  $p_c H = -\lg[H^+]$  - экспериментальные и рассчитанные по модели величины соответственно. Согласие между рассчитанной кривой и экспериментом достигается только при учете образования наряду с HgEdtaL (заряды опущены) смешанного комплекса состава HgEdtaHL, а также биядерной частицы состава (HgEdta)<sub>2</sub>L. Измерения тепловых эффектов проводили на ампульном калориметре смешения с изотермической оболочкой и термистерным датчиком температуры. Обработку калориметрических данных проводили по программе HEAT [1]. С целью установления вероятного способа координации лигандов в смешанных комплексах было проведено ЯМР исследование на ядрах <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C. Спектры ЯМР регистрировали на приборе Bruker AVANCE III – 500 с частотами 500,17 МГц на ядрах протона и 125,76 МГц на ядрах углерода. В качестве внешнего стандарта использовали циклогексанол. Результаты ЯМР-спектроскопии хорошо согласуются с данными термодинамики.

Полученные данные позволяют говорить о том, что в условиях насыщения координационной сферы и конкуренции между донорными атомами двух лигандов, одним из которых является остаток аминокислоты, содержащей дополнительную донорную группу, координация последнего может протекать без реализации хелатной структуры, т.е. аминокислотный остаток выступает как монодентатный лиганд в мооядерном смешанном комплексе или бидентатно-мостиковый - в биядерном.

1. В.А. Бородин, В.П. Васильев, Е.В. Козловский. Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск.: Наука, 1985. С.219

## ТЕРМОДИНАМИКА СМЕШАННОЛИГАНДНОГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОНАТОВ ГАДОЛИНИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Кривоногих Т.С., Тарабыкина М.А., Пырзу Д.Ф., Козловский Е.В.  
Ивановский государственный университет, Иваново, Россия  
E-mail: [pyreu@mail.ru](mailto:pyreu@mail.ru)

Комплексы гадолиния(III) с полиаминполикарбонowymi кислотами (комплексонами), в том числе макроциклическими, находят широкое применение в качестве контрастных веществ в ЯМР-томографии. Разработка и внедрение контрастных веществ для ЯМР томографии требует не только синтеза новых комплексных соединений гадолиния и некоторых др. лантаноидов, способных к эффективному ЯМР-контрастированию, но и всестороннего изучения их поведения в присутствии биомолекул, прежде всего, аминокислот и пептидов. Представляло интерес изучить термодинамику реакций образования смешаннолигандных комплексов вида  $GdYL$  ( $Y = Edta, Dtpa$ ;  $L =$  аминокислота или дипептид) с целью выявления способа координации лигандов в смешанных комплексах.

В настоящей работе была проведена серия потенциометрических титрований растворов, содержащих 0,01 моль/л  $NaGdEdta$  ( $Na_2GdDtpa$ ) и 0,01 моль/л  $H_nL$  ( $L = Gly, Ser, His, Cys, Lys, Pro, Asp, Arg, GlyGly, AlaAla$ ) раствором  $NaOH$  при 298,15 К и ионной силе 0,5 ( $KNO_3$ ). Обработка экспериментальных данных по программе PHMETR [1] в предположении образования комплексов различного состава позволила определить (уточнить) ионный состав раствора и рассчитать их константы устойчивости. Измерения тепловых эффектов проводили на ампульном калориметре смешения с изотермической оболочкой и термистерным датчиком температуры. Обработку калориметрических данных проводили по программе HEAT [1]

Сравнительный анализ полученных термодинамических величин позволяет предположить, что присоединение дополнительного лиганда вероятнее всего происходит без потери дентатности комплексона за счет замещения внутрисферных молекул воды. Вследствие координационной ненасыщенности комплексонатов Gd координация дополнительного лиганда не приводит к раскрытию металлоциклов и уменьшению дентатности комплексона.

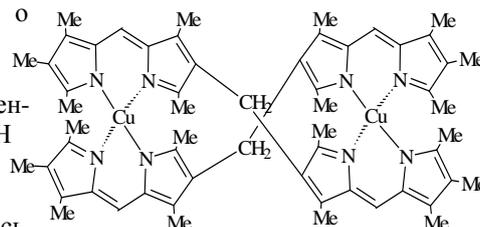
1. В.А. Бородин, В.П. Васильев, Е.В. Козловский. Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С.219

## КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ КИСЛОТНОЙ ДИССОЦИАЦИИ КОМПЛЕКСА $Cu(II)$ С 3,3'-БИС(ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНОМ) В БИНАРНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ БЕНЗОЛ-УКСУСНАЯ КИСЛОТА

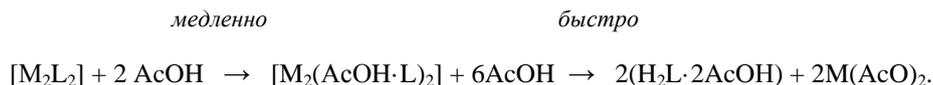
Антина Л.А., Гусева Г.Б., Вьюгин А.И., Ксенофонтов А.А.  
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
[gbg@isc-ras.ru](mailto:gbg@isc-ras.ru)

При поиске новых хелатных лигандов, образующих устойчивые координационные соединения с ионами биологически-активных металлов, часто возникает вопрос химической устойчивости комплексов к действию агрессивных сред. В связи с этим, была изучена кинетическая устойчивость нового геликата  $Cu(II)$  с бис(2,4,7,8,9-пентаметилдипирролилметен-3-ил)метаном ( $[Cu_2L_2]$ ) в бинарном растворителе  $C_6H_6 - CH_3COOH$  (298 – 318 К) в условиях значительного избытка кислоты по отношению к комплексу.

В ходе диссоциации  $[Cu_2L_2]$  в ЭСП растворов наблюдалось



уменьшение интенсивности полосы поглощения геликата и одновременное появление и увеличение интенсивности полосы протонированного лиганда. Спектральные изменения протекают с сохранением одного семейства изобестических точек, что обусловлено существованием в растворе двух форм окрашенных соединений: геликата и протонированного лиганда *бис*(дипирролилметена). В результате проведенного исследования экспериментально обнаружена пропорциональная зависимость скорости диссоциации  $[\text{Cu}_2\text{L}_2]$  от концентрации комплекса, которая выражается кинетическим уравнением первого порядка и подтверждается линейной зависимостью в координатах  $\ln(c^\circ/c_\phi) - \phi$  ( $R = 0.998-0.999$ ), а так же постоянством значений констант скорости в течение всей реакции. Порядок реакции по кислоте для всех исследованных процессов равен двум ( $R = 0.998-0.999$ ). С учетом общего третьего порядка реакции и тех фактов, что в продуктах реакции образуется  $\text{H}_2\text{L}\cdot 2\text{AcOH}$ , а уксусная кислота в бензоле находится в молекулярной форме, процесс кислотной диссоциации  $[\text{Cu}_2\text{L}_2]$  можно рассматривать как двукратное протонирование координированного лиганда по донорным атомам азота в соответствии со схемой:



Процесс характеризуется сравнительно невысокими значениями энергии активации ( $\sim 23$  кДж/моль) и значительными отрицательными значениями  $\Delta S^\ddagger$  ( $\sim 220$  Дж/моль·К). В качестве лимитирующих можно определить последовательные стадии атаки молекулами уксусной кислоты двух атомов азота одного из координационных узлов  $[\text{Cu}_2\text{L}_2]$ , что приводит на последующих стадиях к его быстрому разрушению. Реакция протонирования лиганда *бис*(дипирролилметена) до  $\text{H}_2\text{L}\cdot 2(\text{AcOH})$  также протекает очень быстро, так как молекулярная форма лиганда спектрофотометрически не регистрируется.

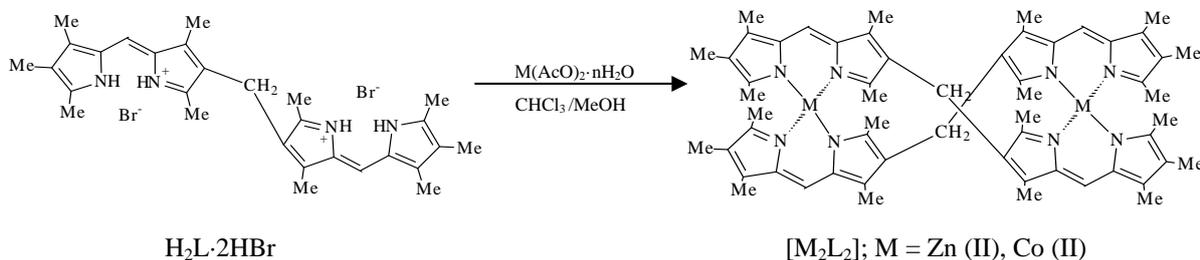
*Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 (госконтракт № 02.740.11.0253).*

### СИНТЕЗ, МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ БИЯДЕРНЫХ ДВУХСПИРАЛЬНЫХ ГЕЛИКАТОВ Zn(II) И Co(II) С ДЕКАМЕТИЛИРОВАННЫМ 3,3'-БИС(ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНОМ)

Антина Л.А., Гусева Г.Б., Вьюгин А.И., Березин М.Б.

*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*  
[gbg@isc-ras.ru](mailto:gbg@isc-ras.ru)

Создание принципиально новых, электронейтральных биядерных геликатов 3,3'-*бис*(дипирролилметенов) спиралевидного строения является одним из наиболее перспективных современных направлений координационной химии линейных олигопирролов. Особый интерес к геликатам *бис*(дипирролилметенов) обусловлен их уникальными фотофизическими свойствами и широкими перспективами применения в качестве хромофорных/флуоресцентных сенсоров, меток и др. В связи с этим, по модернизированной методике реакцией ацетата цинка дигидрата с дигидробромидом *бис*(1,2,3,7,9-пентаметилдипирролилметен-8-ил)метана ( $\text{H}_2\text{L}$ ) в среде хлороформ – метанол синтезированы биядерные гомолептические комплексы цинка(II) и кобальта(II) с состава  $[\text{M}_2\text{L}_2]$ .



Согласно данным РСА комплексы  $[\text{Zn}_2\text{L}_2]$  и  $[\text{Co}_2\text{L}_2]$  имеют моноклинную кристаллическую систему, обладающую  $C_2$  симметрией. В молекулах этих комплексов тетрапиррольные цепи каждого из двух лигандов находятся в спиралевидной «ridge-tile» конформации и оплетают два координационных атома металла, каждый из которых координирует четыре донорных атома азота от дипирролилметеновых доменов двух лигандов с геометрией координационных узлов в виде искаженного тетраэдра. Все это обеспечивает трехмерную архитектуру молекулы со структурой двойной спирали. В ЭСП комплекса  $[\text{Zn}_2\text{L}_2]$  в органических растворителях присутствует одна интенсивная полоса с максимумом в интервале 524–531 нм, менее интенсивная – при 476–480 нм и низко интенсивная уширенная полоса переноса

заряда в диапазоне 360–375 нм. В зависимости от природы растворителя ( $C_6H_6$ , ДМФА,  $CHCl_3$ ) в ЭСП растворов  $[Co_2L_2]$  максимум наиболее интенсивной полосы расположен в интервале 526–530 нм с плечом на левом скате в области 492–494 нм; низкая по интенсивности, уширенная полоса переноса заряда (ппз) наблюдается в диапазоне 373–374 нм. Комплекс  $[Zn_2L_2]$  дает интенсивную флуоресценцию как в твердом состоянии, так и в растворах неполярных растворителей. Квантовый выход флуоресценции в бензоле составляет 0.56 – 0.68, в циклогексане достигает 0.9. У комплекса  $[Co_2L_2]$  наблюдается полное тушение флуоресценции в растворах как полярных, так и неполярных растворителей. Удачное сочетание практически полезных оптических (хромофорных и флуоресцентных) свойств и высокой фото- и термоустойчивости обеспечивает очевидные возможности использования синтезированных геликатов цинка(II) в качестве флуоресцентных меток и сенсоров полярности среды.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 (госконтракт № 02.740.11.0253).*

## КИНЕТИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНОВ К ДЕЙСТВИЮ КИСЛОТ

Алешин С.Н.<sup>1</sup>, Румянцев Е.В.<sup>1</sup>, Антина Е.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

<sup>2</sup>*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
evr@isuct.ru*

Координационные соединения дипирролилметенов и материалы на их основе представляют значительный интерес для науки и техники, что связано, в первую очередь, с широкими возможностями их функционализации, и, соответственно, изменением их спектральных и фотофизических характеристик. Поиск путей практического применения соединений данной группы связан с определением соединений-лидеров, обладающих оптимальным набором следующих параметров: растворимость, устойчивость, в т.ч. к действию света и агрессивных сред, хромофорная активность, длина волны эмиссии и квантовый выход, способность к ассоциации и последующей агрегации и др. В этой связи исследование устойчивости координационных соединений дипирролилметенов к действию кислот (протонирующих агентов) в зависимости от «внутренних» и «внешних» факторов приобретает несомненную актуальность. С учетом того, что смена природы комплексообразователя в комплексах дипирролилметенов является важнейшим инструментом управления спектральными и фотофизическими характеристиками соединений, в настоящей работе была поставлена задача исследования кинетической устойчивости цинковых, палладиевых и борфторидных комплексов дипирролилметенов, а также их производных к действию кислот. Показано, что комплексы цинка подвергаются протолитической диссоциации под действием уксусной кислоты (в бензольных растворах). Наблюдаемые константы скорости ( $k_{obs}$ ) варьируются в пределах  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  с<sup>-1</sup>. Продуктами реакции являются протонированные формы лигандов (дипирролилметенов), и, по-видимому, гетеросольватные комплексы цинка. Активационные барьеры реакции диссоциации составляют значения порядка 50–60 кДж/моль. Далее была изучена устойчивость комплексов палладия(II) с алкилированными дипирролилметеном и его бис-производным – биладиеном-а.с. По результатам исследования протолитической диссоциации комплексов установлено, что по сравнению с дипирролилметенатами других *d*-металлов, комплексы Pd(II) гораздо более устойчивы к действию уксусной кислоты, в связи с чем кинетика диссоциации комплекса была изучена в бензольных растворах более сильной трихлоруксусной кислоты. Выявлено кинетическое проявление полихелатного эффекта – резкое уменьшение скорости реакции диссоциации комплекса палладия(II) с биладиеном по сравнению с дипирролилметеном. По результатам исследования кинетической устойчивости борфторидного комплекса дипирролилметена (bodipy) к протолитической и сольвопротолитической диссоциации в смесях на основе бензола, этанола, уксусной, трихлоруксусной, трифторуксусной и серной кислот показано, что скорость реакции диссоциации увеличивается с ростом кислотности протонирующих смесей. Определены константы скорости диссоциации, которые существенно ниже известных значений для комплексов дипирролилметенов с *d*-элементами.

*Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для молодых российских ученых – кандидатов наук (№ МК-401.2011.3) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (госконтракты № 14.740.11.0617 и 02.740.11.0253).*

## АМИНОКИСЛОТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(I)

Аль Ансари С.В.

*Марийский государственный университет, Йошкар-Ола, Россия  
svet\_aa@list.ru*

Соединения меди(I) в растворах как правило малоустойчивы, что связано с редоксидиспропорционированием Cu(I). Медь – единственный из переходных металлов, встречающийся в организме в виде соединений, в которых металл имеет степень окисления (с.о.) +1. Она входит в состав металлопротеинов, в частности металлоферментов, катализирующих ряд окислительно-восстановительных биохимических процессов. Ферменты играют роль лигандов, стабилизирующих медь в её одновалентном состоянии. Поскольку для стабилизации необычных с.о. элементов широко используются реакции комплексообразования, нашу работу мы посвятили исследованию процессов комплексообразования меди(I) с аминокислотами (глицином (Gly) и метионином (Met)).

В качестве исходного соединения меди(I) использовали CuCl, который получали, пропуская через нагретый до 60-70°C водный раствор, содержащий сульфат меди(II) и NaCl, газообразный SO<sub>2</sub> до прекращения выделения белого осадка монохлорида меди. В раствор CuCl переводили с помощью NaCl в виде Na[CuCl<sub>2</sub>]. Изучение процессов комплексообразования в системах Cu(I)-Gly-H<sub>2</sub>O и Cu(I)-Met-H<sub>2</sub>O проводили СФ-метрическим методом в УФ-области спектра с использованием приборов СФ-46 и СФ-2000. Координация аминокислот катионом Cu(I) сопровождается батохромным смещением максимума поглощения в спектре водного раствора Na[CuCl<sub>2</sub>] ( $\lambda_{\max}(\text{Na}[\text{CuCl}_2]) = 210 \text{ нм}$ ). При образовании метионатного комплекса наблюдается кроме того и гиперхромный эффект. Для установления оптимального интервала pH нахождения комплексов в растворе была изучена зависимость поглощения аминокислотных комплексов Cu(I) от pH среды. Глицинатные комплексы устойчивы в интервале pH = 6,0 – 9,0; метионатные – 6,0 – 9,5. В обеих системах зафиксировано образование моноядерных комплексов с соотношением Me:L = 1:1 и 1:2 (по изомольным сериям и сериям насыщения). Используя экспериментальные зависимости оптических характеристик растворов от pH и расчетный метод Россотти, смоделировали процессы комплексообразования и рассчитали константы образования комплексов:  $\lg\beta([\text{CuGly}]^0) = 9,65$ ;  $\lg\beta([\text{CuGly}_2]^-) = 19,16$ ;  $\lg\beta([\text{CuMet}]^0) = 7,28$ ;  $\lg\beta([\text{CuMet}_2]^-) = 16,53$ . Судя по значениям  $\lg\beta$ , можно сделать вывод, что данные аминокислоты неплохо стабилизируют Cu(I). Устойчивость метионатных комплексов оказалась ниже, чем глицинатных. Полученные результаты можно объяснить следующим образом. Метионин, как и глицин, может образовывать связи с Cu(I) через атомы N и O, при этом замыкается устойчивый 5-членный цикл. Но с другой стороны, метионин может присоединяться к Cu(I) и через атомы N и S, что предпочтительнее для Cu(I), так как сера и азот являются «мягкими» основаниями, в отличие от кислорода, а Cu(I) – «мягкой» кислотой (правило ЖМКО Пирсона). Однако при этом замыкается 6-членный, устойчивость которого, согласно правилу циклов Чугаева, ниже 5-членного. В данном случае, вероятно, наблюдается конкурирующая координация Cu(I) с Met,- либо через N и O, либо через N и S. Система в целом мало стабильна. Отсюда  $\lg\beta$  метионатных комплексов ниже.

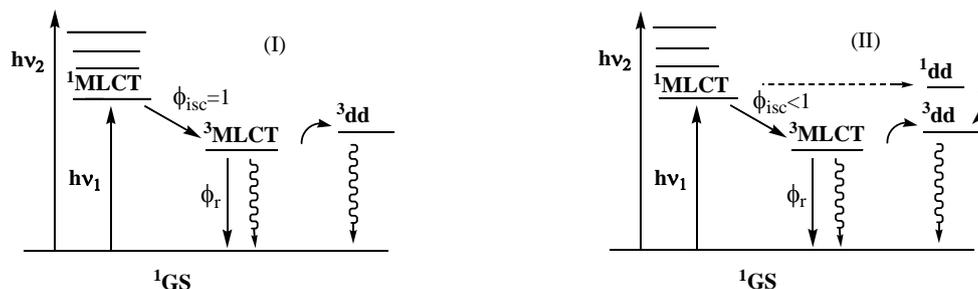
Комплексы с соотношением M:L = 1:1 выделены в твердом виде. Они являются малорастворимыми соединениями, устойчивыми на воздухе.

**ДЕЗАКТИВАЦИЯ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА  
МЕТАЛЛ-ЛИГАНД ПОЛИПИРИДИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ(II)**

Литке С.В., Артемьева Е.С., Ершов А.Ю.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
ayuershov@yandex.ru*

Полипиридиновые комплексы рутения(II) (ПКР) имеют в видимой области спектра интенсивные полосы поглощения, обусловленные переходами с переносом заряда металл-лиганд (MLCT). Общепринятая модель внутримолекулярных процессов с участием электронно-возбужденных состояний (ЭВС) ПКР представлена ниже на схеме (I) и включает стадии образования ЭВС <sup>1</sup>MLCT, быстрой интерконверсии в нижайшее ЭВС <sup>3</sup>MLCT, дезактивация которого в основное состояние (<sup>1</sup>GS) происходит радиационным ( $\phi_r$ ) или безызлучательными путями. Безызлучательная дезактивация обусловлена переходами на высоколежащие колебательные уровни <sup>1</sup>GS с последующей диссипацией энергии в колебательной релаксации или термическим заселением вышележащих ЭВС поля лигандов (<sup>3</sup>dd), ответственных за фотозамещение лигандов.



В рамках этой модели определяемые экспериментально значения квантовых выходов люминесценции ПКР  $\phi = \phi_{isc} \cdot \phi_r$ . Если  $\phi_{isc} = 1$ , значения  $\phi$  не зависят от длины волн облучения ( $h\nu_1$ ,  $h\nu_2$ ), что и наблюдается при возбуждении в диапазоне 250–550 нм одного из наиболее изученных ПКР - иона  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (bpy-2,2'-бипиридин).

В настоящей работе при 77-295 К и возбуждении светом 450 ( $h\nu_1$ ) и 285нм ( $h\nu_2$ ), исследованы характеристики люминесценции ряда ПКР  $[\text{Ru}(\text{LL})_3]^{2+}$  (LL= 4,7-дифенил-1,10-фенантролин и bpy), *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{X})_2]$  (X=  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{CN}^-$ ) и *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L})_2]^{2+}$  (L= MeCN и пиридин) в спиртовых (EtOH – MeOH, 4:1) растворах и адсорбированном на  $\text{SiO}_2$  состоянии. В растворах отношение квантовых выходов люминесценции  $\phi_1/\phi_2$  близко к единице у комплексов  $[\text{Ru}(\text{LL})_3]^{2+}$  и увеличивается у менее симметричных комплексов *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{X})_2]$  и *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L})_2]^{2+}$ . Аналогичный рост отношения  $\phi_1/\phi_2$  наблюдается у комплексов  $[\text{Ru}(\text{LL})_3]^{2+}$  при переходе от раствора к адсорбированному состоянию. Увеличение отношения  $\phi_1/\phi_2$  коррелирует с уменьшением энергии активации процесса термического заселения ЭВС  $^3\text{dd}$ . Предложена модель (схема II) дезактивации энергии электронного возбуждения ПКР, включающая прямое заселение ЭВС  $^1\text{dd}$  из ЭВС  $^1\text{MLCT}$  вследствие пересечения поверхностей потенциальной энергии этих состояний. Модель подтверждается расчетами электронной структуры комплексов методом НТФП, а также анализом изменения характеристик люминесценции в ряду комплексов *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{PPh}_3)(\text{X})]^{n+}$  [1].

1. С.В. Литке, А.Ю. Ершов. *Оптика и спектроскопия*, 2011, **110**, 575-581.

### КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ(II) С 1-(4-(ФЕНИЛДИАЗЕНИЛ)ФЕНИЛ)-1H-ТЕТРАЗОЛОМ

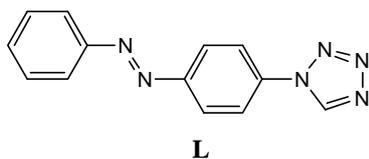
Андреева Т.Н.<sup>1</sup>, Григорьева И.М.<sup>1</sup>, Котиков Д.А.<sup>2</sup>, Дегтярик М.М.<sup>1</sup>, Григорьев Ю.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Научно-исследовательский институт физико-химических проблем.

<sup>2</sup>Белорусский государственный университет Минск, Беларусь.

degtyarik@bsu.by

Наличие в одной молекуле нескольких функциональных групп различной природы, способных к координации, предполагает перспективность использования таких объектов в качестве полидентатных лигандов для синтеза обладающих необычными свойствами комплексных соединений (КС) с катионами металлов.



Гетероциклизацией 4-(фенилдиазенил)анилина с триэтилортоформиатом и азидом натрия [1] с выходом более 90% получен новый бифункциональный лиганд - 1-(4-(фенилдиазенил)фенил)-1H-тетразол (**L**) - и изучено его взаимодействие с солями меди(II). Синтез КС осуществляли в среде этилового спирта или смеси этилового спирта с ацетонитрилом (10 : 1). Соотношение соль  $\text{Cu(II)} : \text{L}$  варьировали в пределах от 1 : 1 до 1 : 4.

Полученные лиганд и комплексы на его основе исследованы методами элементного и термического анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии.

В результате установлено, что в случае использования гидратов хлорида и нитрата меди(II) координационное окружение атома металла независимо от соотношения исходных реагентов формируется из двух молекул лиганда и двух молекул воды, образуя комплексы состава  $\text{CuL}_2\text{X}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , где X = Cl,  $\text{NO}_3$ . В отличие от хлорида и нитрата меди(II),  $\text{CuBr}_2$  в тех же условиях образует комплексы состава  $\text{CuLBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Методом ИК-спектроскопии установлено, что в изученных комплексах **L** координируется монодентатно атомом азота N(4) тетразольного цикла. Подтверждением этого является тот факт, что в ИК спектрах КС отмечены сильные изменения в области валентных ( $\text{CH}$ ) ( $> 3100 \text{ см}^{-1}$ ) и валентно-деформационных колебаний ( $934\text{-}1091 \text{ см}^{-1}$ ) тетразольного цикла по сравнению с их положением в спектрах свободного **L**. Кроме того, в длинноволновой области ИК спектров КС регистрируются интенсивные полосы поглощения ( $\text{Cu-N}_{\text{тетразола}}$ ) при 236, 231 и 244  $\text{см}^{-1}$  для комплексов хлорида, нитрата и бромиды  $\text{Cu(II)}$

соответственно. В ИК спектрах КС зарегистрированы также полосы поглощения валентных (выше 3300 см<sup>-1</sup>), деформационных (1651 см<sup>-1</sup>) и веерных (541 см<sup>-1</sup>) колебаний координированных молекул Н<sub>2</sub>О. Азогруппа (N=N) не принимает участия в образовании координационных связей, о чем свидетельствует сохранение характерности по частоте полос поглощения ее валентных колебаний в ИК спектрах КС и лиганда.

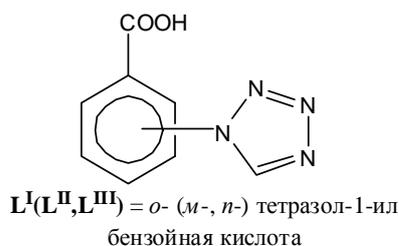
1. П.Н. Гапоник, В.П. Каравай, Ю.В. Григорьев. *ХГС*, 1985, **11**, 1521-1524.

### СИНТЕЗ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ТЕТРАЗОЛ-1-ИЛБЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ

Дегтярик М.М., Григорьева И.М., Григорьев Ю.В., Ивашкевич О.А.  
 НИИ физико-химических проблем Белгосуниверситета, Минск, Республика Беларусь  
[degtyarik@bsu.by](mailto:degtyarik@bsu.by)

На протяжении ряда лет в НИИ ФХП БГУ проводятся работы по синтезу и исследованию свойств комплексных соединений (КС) металлов переходного ряда с производными тетразола. Металлокомплексы N-монозамещенных тетразолов, содержащих в качестве заместителей функциональные группы, перспективны для исследования процессов самосборки супрамолекулярных и полимерных структур различной размерности.

В работе представлены результаты, полученные при исследовании взаимодействия тетразол-1-илбензойных кислот (ТБК) с металлическими порошками меди, кобальта и никеля, а также с некоторыми солями этих металлов (CuX<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O, где X = Cl, n = 2; X = Br, n = 0; X = NCS, n = 0; X = NO<sub>3</sub>, n = 3; X = ClO<sub>4</sub>, n = 6. MCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, M = Co(II) и Ni(II)). В качестве растворителей для синтеза КС использовали спирты (метилловый, этиловый), водно-спиртовые растворы (1/1), смесь ацетонитрила и спирта (1/5). ТБК получены гетероциклизацией соответствующих аминокислот с триэтилортоформиатом и азидом натрия [1].



Установлено, что все изученные металлические порошки взаимодействуют с ТБК с образованием КС с соотношением лиганд : металл = 1 : 2. Состав КС не зависит от структуры лиганда и природы металла, а определяется условиями проведения синтеза и природой растворителя, в зависимости от которых внутренняя сфера КС дополняется до максимальной молекулами спирта или воды. Как правило, L<sup>I</sup>, L<sup>II</sup> и L<sup>III</sup> координируются монодентатно карбоксильной группой, что подтверждается данными ИК-спектроскопии (смещение частот валентных колебаний СН тетразольного цикла и карбоксильной группы) и синхронного термического анализа. Однако для некоторых КС кобальта с L<sup>I</sup> отмечено участие в формировании координационной сферы атома азота тетразольного цикла.

При взаимодействии ТБК с солями переходных металлов в зависимости от природы металла, растворителя, структуры лиганда и условий синтеза в состав выделенных КС может входить от 1 до 2 молекул ТБК. При этом КС состава M : ТБК = 1:1 выделены только для L<sup>I</sup>. В случае L<sup>II</sup> и L<sup>III</sup> в состав КС входит две молекулы лиганда.

Синтезированные КС исследованы методами элементного анализа, синхронного термического анализа и ИК-спектроскопии (50-4000 см<sup>-1</sup>).

Способность изученных лигандов координироваться монодентатно, но различными функциональными центрами, что более характерно для L<sup>II</sup>, использована для синтеза гетерометаллических КС.

1. П.Н. Гапоник, В.П. Каравай, Ю.В. Григорьев. *ХГС*, 1985, **11**, 1521-1524.

### СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЗЕЛЕННОГО ГИДРОКСИДА КОБАЛЬТА(III)

Панкратов Д.А.<sup>1</sup>, Велигжанин А.А.<sup>2</sup>, Мирошникова Т.А.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия

<sup>3</sup>Московский педагогический государственный университет, Москва, Россия

[pankratov@radio.chem.msu.ru](mailto:pankratov@radio.chem.msu.ru)

В литературе [1] (в том числе, в «классическом» сборнике Н.Г. Ключникова [2], систематически переиздающемся с 1965 года) описывается методика синтеза темно-зеленого «пероксида кобальта(II)». Известно, что для кобальта, как и для большинства переходных металлов, возможно образование

соединений с дикислородной группировкой в качестве лиганда. Многие из них хорошо изучены: описано их строение, химические и физические свойства. Однако, все они относятся к координационным соединениям кобальта(III), и образование химической связи с таким сильным окислителем, как пероксид-ион для кобальта(II), представляется маловероятным.

Ранее [3], нами показано, что искомое темно-зеленое соединение кобальта может быть выделено действием охлажденных растворов карбонатов или гидрокарбонатов щелочных металлов на сильно охлажденный (-35 - -40°C) спиртовой раствор солей кобальта(II) (хлориды, нитраты) в присутствии пероксида водорода. Образующийся продукт не стабилен и со временем изменяет окраску до черно-бурой (соответствующей, очевидно, гидроксиду кобальта(III)). Вещество устойчиво к действию минеральных кислот, но легко растворяется в концентрированном растворе аммиака с выделением значительного количества кислорода. На основании данных комплекса физико-химических методов (ЭПР-, EXAFS-, ИК- и эмиссионная мессбауэровская спектроскопии, термический, рентгенофазовый, химический и элементный анализы) показано, что полученное темно-зеленое вещество не может являться пероксидом кобальта(II), а представляет собой новую форму гидроксида кобальта(III), отличающегося от ранее известного черно-бурого  $\text{Co}(\text{OH})_3$ .

В настоящей работе проводится сравнительный анализ данных EXAFS и эмиссионной мессбауэровской спектроскопий для «зеленого» гидроксида кобальта(III) и специально синтезированных нами оксо-гидроксо соединений кобальта (II) и (III) («розовый», «синий» гидроксиды кобальта(II) и «черный» гидроксид кобальта(III)), а также продуктов их превращения с целью определения структурных особенностей первого.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 09-03-01041, 10-03-01198)*

1. В.А. Щербинин, Г.А. Богданов. *Ж. физ. химии*, 1958, **32**, 2761-2766.
2. И.Г. Горичев, Б.Е. Зайцев, Н.А. Киприянов, Н.Г. Ключников, Д.Н. Громов. *Руководство по неорганическому синтезу*, М:Химия. 1997. 320 с.
3. Д.А. Панкратов, Т.А. Портаченко, Ю.Д. Перфильев. *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*, 2008, **49**, 343-347.

## СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР ( $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ , $^{15}\text{N}$ ) КОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА(I) С ЛУТИДИНАМИ

Сахаров С.Г., Ковалев В.В., Горбунова Ю.Е., Кокунев Ю.В.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия  
kokunov@igic.ras.ru*

Синтез ряда координационных полимеров основан на замещении лигандов в исходном металлокомплексе на N-содержащий мультитопный лиганд. В большинстве случаев контроль за протеканием такого рода реакций осуществляется с помощью РСА конечного продукта. Представляется важным контролировать весь ход процесса в растворе методом ЯМР.

Цель настоящей работы – выяснить информативность спектров ЯМР в растворе при комплексообразовании N-содержащих соединений с нитратом серебра. В качестве модельных соединений были выбраны лутидины (2,3-, 2,4-, 2,6- и 3,5- диметилпиридины).

Для всех перечисленных лутидинов нами были выделены и исследованы методом ЯМР комплексы состава  $[(\text{лутидин})_2\text{AgNO}_3]$ . Комплекс с 3,5-лутидином охарактеризован также с помощью РСА. Его строение аналогично изученному ранее комплексу серебра с 2,6-лутидином [1]. Интересно, что длины связей Ag-N в этих соединениях практически одинаковы и составляют 2.19Å. Это означает, что положение метильных групп в пиридиновом кольце не влияет на длину связи Ag-N. Полученные данные ЯМР о строении комплексов серебра с лутидинами в хлороформе согласуются с данными РСА. Анализ спектров ЯМР показывает, что наименьшие изменения в них при координации органического лиганда наблюдаются при съемке на  $^1\text{H}$ . Так, при координации лутидинов происходит смещение сигналов протонов в слабое поле на величину от 0.3 до 0.8 м.д. Сдвиг в слабое поле сигналов в углеродном спектре при комплексообразовании оказывается несколько больше, а именно - на величину от 0.5 до 3.8 м.д. в зависимости от расположения ядра углерода. В противоположность изменениям, наблюдающимся в протонных и углеродных спектрах ЯМР, изменения в спектрах  $^{15}\text{N}$  гораздо более значительны. При этом сигнал координированного атома азота в лутидиновом лиганде расположен в более сильном поле по сравнению с сигналом свободного лутидина. Это объясняется изменением значения локального парамагнитного вклада при координации лутидинов к атому серебра за счет неподеленной пары атома азота. Наибольшие изменения в химсдвигах  $^{15}\text{N}$  наблюдаются при координации 3,5-лутидина ( $\Delta\delta = -45.7$  м.д.), а наименьшие – для 2,6-лутидина ( $\Delta\delta = -34.2$  м.д.). Значения  $\Delta\delta$  для лутидинов 2,3- и 2,4- являются промежуточными. По-видимому, на экранирование ядер азота при координации лутидинов оказывает влияние также стерический фактор.

Проведение реакции взаимодействия  $\text{AgNO}_3$  с 2,6- и 3,5-лутидинами при соотношении 1:1:1 в дейтерированном хлороформе под контролем ЯМР спектроскопии позволило констатировать образование в растворе смешанного комплекса состава  $[(3,5\text{-лутидин})\text{Ag}(2,6\text{-лутидин})\text{NO}_3]$ . Данный ассиметричный комплекс может быть также получен вытеснением одного из лигандов в симметричном комплексе другим лутидином.

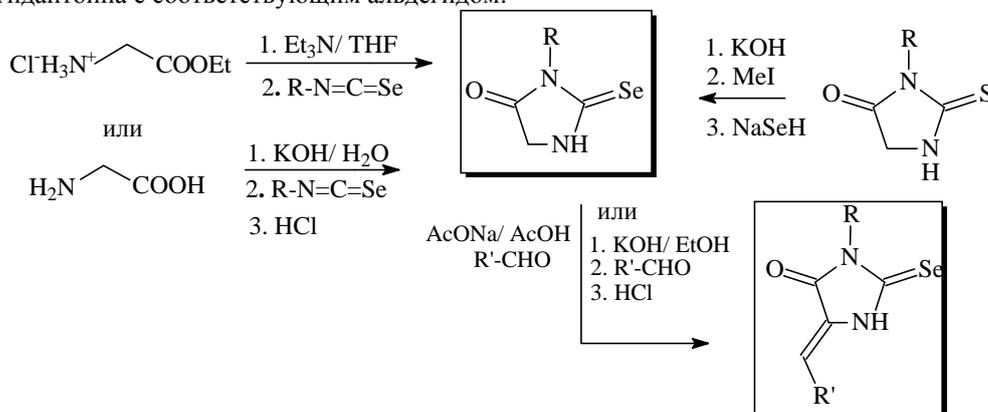
1. L.M. Engelhardt, C. Pakawatchai, A.H. White, P.C. Healy. *J. Chem.Soc., Dalton Trans.*, 1985, 1, 117-123.

### СИНТЕЗ И КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА 2-СЕЛЕНОГИДАНТОИНОВ И 2-СЕЛЕНОИМИДАЗОЛ-4-ОНОВ

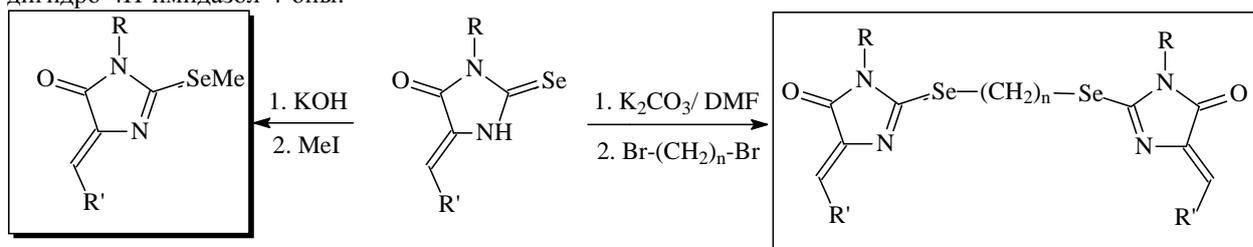
Белоглазкина Е.К., Чернышева А.Н., Стеклов М.Ю., Воробьева Т.С., Моисеева А.А., Антипин Р.Л., Мажуга А.Г., Зык Н.В.

Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия. *bel@org.chem.msu.ru*

Разработаны методы синтеза 5-арилметилзамещенных 2-селеногидантоинов и 2-алкилселено-3,5-дигидро-4Н-имидазол-4-онов. 2-Селеногидантоины получены взаимодействием изоселеноцианата и производного глицина с последующим подкислением и циклизацией образовавшейся селеномочевины, или реакцией калиевой соли соответствующего гидантоина с метилиодидом с последующей обработкой  $\text{NaSeH}$ . Заместители в 5-ое положение селеногидантоинового цикла вводили реакцией 2-селеногидантоина с соответствующим альдегидом:



При алкилировании 3,5-дизамещенных селеногидантоинов получены моно- и бис-2-алкилселено-3,5-дигидро-4Н-имидазол-4-оны:



Синтезированы координационные соединения полученных селеногидантоинов и 2-алкилселено-3,5-дигидро-4Н-имидазол-4-онов с  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Cu(I)}$  и на основании данных электрохимического исследования показана устойчивость восстановленных форм медьсодержащих комплексов данных лигандов, что делает их перспективными объектами для дальнейшего исследования в качестве катализаторов окислительно-восстановительных реакций, в том числе электрохимически индуцированных.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-03-00677).

### РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНА В ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАНАХ НА ОСНОВЕ ГИДРОФИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Сингин П.В., Трифонова И.П., Бурмистров В.А., Койфман О.И.

НИИ Макрогетероциклов Ивановского государственного химико-технологического университета, Иваново, Россия, *singin\_p@mail.ru*

Иммобилизация порфиринов в полимерных матрицах позволяет исследовать реакционную способность порфиринов не только в среде органических растворителей, но и в водных средах. Наибольший интерес среди методов введения макрогетероцикла в полимерную матрицу представляет иммобилизация без образования химической связи с полимером.

Полимерные мембраны на основе гидрофильных полимеров поливинилформаль (ПВФ) и диацетата целлюлозы (ДАЦ) были получены методом сухого формования. Для изучения реакционной способности порфирина в полимерной матрице исследовалась кинетика реакции комплексообразования ацетата цинка  $Zn(OAc)_2$  с тетрафенилпорфином  $H_2TPP$  методом электронной сканирующей спектроскопии при различных температурах. Для оценки влияния природы полимера на кинетику изучаемой реакции были использованы смеси полимеров ПВФ и ДАЦ следующих составов (масс.%): 90/10, 80/20, 70/30, 60/40.

Рассчитаны истинные и эффективные константы скорости реакции, а также активационные параметры процесса комплексообразования. Показано, что при увеличении содержания ПВФ в полимерной матрице скорость реакции возрастает. Для установления причины при помощи кондуктометрического метода были измерены скорости диффузии и рассчитаны коэффициенты проницаемости водного раствора  $Zn(OAc)_2$ , через предварительно набухшие в воде мембраны. В результате, введение в ДАЦ более гидрофильного ПВФ приводит к увеличению коэффициентов проницаемости приблизительно в 1000 раз.

Для адекватного сравнения диффузионных параметров и кинетических констант скорости химической реакции были рассчитаны значения времени полупревращения и времени половинной диффузии с учетом условий кинетического эксперимента (диффузионный перенос с обеих сторон мембраны). Показано, что скорость диффузии превышает скорость химической реакции, что исключает возможность диффузионного контроля процесса образования комплексов порфирина с металлом. Сделаны выводы о возможных причинах влияния полимерной матрицы на реакционную способность порфирина.

### СРАВНИТЕЛЬНОЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗНОЛИГАНДНЫХ БИЯДЕРНЫХ ПИВАЛАТОВ РЗЭ

Тюрин А.В., Емелина А.Л., Гавричев К.С., Доброхотова Ж.В.

*Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии*

*им. Н.С. Курнакова РАН, 31, Ленинский проспект, Москва, Россия*

*[tyurin@igic.ras.ru](mailto:tyurin@igic.ras.ru)*

Современное состояние и перспективы развития светотехники, оптоэлектроники, лазерных технологий и молекулярной электроники в значительной степени определяются развитием физико-химической базы направленного поиска и создания новых материалов с необходимыми люминесцентно-спектральными свойствами. Значительное место в ряду исследований этого направления занимают системы на основе координационных соединений редкоземельных элементов. Разработка способов направленного конструирования молекулярных металлоорганических материалов и подходов к управлению их физическими характеристиками является одной из основных фундаментальных задач функционального материаловедения. Нами выполнены достаточно подробные исследования люминесцентных характеристик комплексов  $(Hpriv)_6Tb_2(Piv)_6$ ,  $(Hpriv)_6Eu_2(Piv)_6$ ,  $Vру_2Eu_2(Piv)_6$ ,  $Phen_2Eu_2(Piv)_6$  и  $Phen_2Tb_2(Piv)_6$ . Измеренные значения яркости указывают на высокую перспективность для использования их в различных оптических устройствах. Однако, обладание высоким квантовым выходом фотолюминесценции является не единственным требованием, предъявляемым к потенциальным материалам для электролюминесцентных устройств. Не менее важны исследования термической стабильности рабочего вещества.

Исследование термического поведения рассматриваемых молекулярных систем в температурном интервале эксплуатации предполагаемого изделия (-50 - +50°C) имеет целью дать ответ на вопрос о наличии или отсутствии структурных превращений, которые могут являться существенным ограничением при их эксплуатации.

Выполнено исследование термической стабильности указанных биядерных комплексов лантаноидов. Показано, что термическая стабильность повышается с заменой координированной пивалиновой кислоты на 2,2'-бипиридил или 1,10-фенантролин. Методом адиабатической калориметрии в интервале температур 5-330 К получены температурные зависимости теплоемкости для биядерных «чистых» пивалатов  $Ln_2(priv)_6(Hpriv)_6Hpriv$  ( $Ln = Eu, Tb$ ), биядерного пивалата европия  $(Vру)_2Eu_2(priv)_6$  и биядерных пивалатов  $(Phen)_2Ln_2(priv)_6$  ( $Ln = Eu$  и  $Tb$ ). На температурных зависимостях  $C_p(T)$  для «чистых» пивалатов обнаружено несколько аномалий. Было показано, что аномалии вблизи 278 К для «чистых» пивалатов отвечают фазовым переходам второго рода типа порядок – беспорядок. Для комплексов с фенантролином аномалии на зависимости  $C_p(T)$  отсутствуют. Для комплекса с 2,2'-бипиридилом в температурном интервале 230 - 250 К отмечена аномалия, связанная с особенностями супрамолекулярной организации комплекса. Т. о. максимальная термическая стабильность, отсутствие

фазовых изменений в температурном интервале эксплуатации биядерных пивалатных комплексов европия и тербия, содержащих 1,10-фенантролин в сочетании с лучшими люминесцентными характеристиками указывают на высокую перспективность для использования их в различных оптических устройствах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации. (ГК 850), Совета по грантам президента РФ НШ-8503.2010.3 и РФФИ (проект №11-03-00644).

### СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ХИМИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$

Миронов Ю.В.<sup>1</sup>, Демченко П.Ю.<sup>2</sup>, Гладышевский Р.Е.<sup>2</sup>, Яровой С.С.<sup>1</sup>, Гайфулин Я.М.<sup>1</sup>, Волков С.В.<sup>3</sup>, Янко О.Г.<sup>3</sup>, Харькова Л.Б.<sup>3</sup>, Баранец С.А.<sup>3</sup>

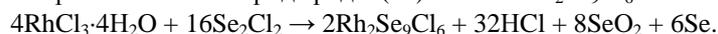
<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Львовский национальный университет им. Ивана Франко, Львов, Украина

<sup>3</sup>Институт общей и неорганической химии НАН Украины, Киев, Украина

[jacob.gaif@gmail.com](mailto:jacob.gaif@gmail.com)

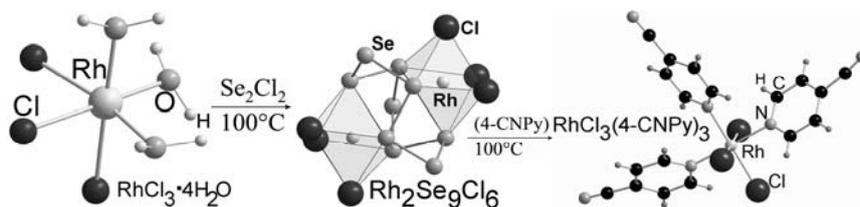
При взаимодействии  $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  с  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$  без доступа воздуха при  $100^\circ\text{C}$  получен оранжево-красный мелкокристаллический порошок селенохлорида родия(III) состава  $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$  по схеме:



Кристаллическая структура соединения исследована РСА по методу поликристалла (дифрактометр STOE STADI P, излучение  $\text{Cu } K\alpha_1$ ) с использованием алгоритмов программы EXPO2009. Структура селенохлорида родия принадлежит к собственному типу: пространственная группа  $I4_1/a-f^8$ , символ Пирсона  $tI136$ ,  $Z = 8$ ,  $a = 12.20346(9)$ ,  $c = 23.7125(3)$  Å;  $R_1 = 0.0282$ ,  $\chi^2 = 1.36$ . Для атомов родия наблюдается координационное число 6 и координационный многогранник в виде деформированного октаэдра  $\text{Rh}[\text{Cl}_3\text{Se}_3]$ , что характерно для степени окисления родия +3. Т.е., во время реакции синтеза происходит замещение молекул воды в октаэдре  $\text{Rh}[\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  исходного  $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  на атомы селена. В отличие от колец-«корон»  $\text{Se}_8$  в структурах  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -модификаций селена, нами впервые зафиксировано существование кольца-«короны»  $\text{Se}_9$  с несколько увеличенными расстояниями Se–Se и уменьшенными валентными углами. Таким образом, структуру селенохлорида родия  $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$  можно рассматривать как присоединение селена к двум атомам родия в виде кольцевого фрагмента  $\text{Se}_9$  в конфигурации «короны» с образованием бисродиогексахлорононасе-нотрисгомо-кубана  $\text{Cl}_3\text{Rh} \circ [\text{Se}_9] \text{RhCl}_3$ .

Взаимодействие комплекса  $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$  с 4-цианопиридином (4-CNPy) приводит к образованию кристаллов соединения  $\text{RhCl}_3(4\text{-CNPy})_3$ . Кристаллическая структура соединения исследована РСА по методу монокристалла (дифрактометр Bruker-Nonius X8APEX CCD, излучение  $\text{Mo } K\alpha$ ) с использованием алгоритмов пакета программ SHELX-97. Положения атомов водорода в молекулах 4-CNPy вычислены геометрически. Общая симметрия моноклинная: пространственная группа  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 10.1506(3)$ ,  $b = 12.0248(6)$ ,  $c = 16.3526(7)$  Å,  $\beta = 97.4840(10)^\circ$ ,  $R_1 = 0.0388$ ,  $S = 1.124$ .

Синтезированный комплекс родия  $\text{RhCl}_3(4\text{-CNPy})_3$  имеет моноядерное октаэдрическое строение. Три иона хлора находятся в одной плоскости. Остальные три свободных места в окружении центрального атома занимают молекулы 4-CNPy, координированные к атому родия через пиридиновый азот. Нейтральная молекула 4-CNPy оказалась способной заместить в координационной сфере Rh только  $\circ[\text{Se}_9]$ .



### СТРОЕНИЕ ВНУТРИКОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ(II) С N',N'-ДИМЕТИЛГИДРАЗИДОМ ПАРА-ТРЕТБУТИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Муксинова Д.А.<sup>1</sup>, Гусев В.Ю.<sup>1</sup>, Радусhev А.В.<sup>1</sup>, Слепухин П.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия

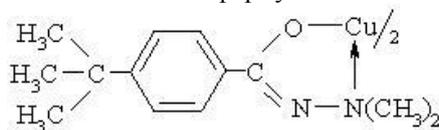
<sup>2</sup>Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия

[Dinara\\_69@mail.ru](mailto:Dinara_69@mail.ru)

Комплексы катионов металлов с гидразидами карбоновых кислот относятся к хорошо изученному классу координационных соединений. Комплексы металлов с N',N'-замещенными гидразидами исследованы

очень мало. В работе [1] методом рентгеноструктурного анализа (РСА) изучена структура комплекса меди(II) с N',N'-диметилгидразидом 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты общей формулы CuL<sub>2</sub> (L – депротонированная форма лиганда), сингония кристаллов – моноклиная.

В [2] исследована структура аналогичного комплекса меди (II) с N',N'-диалкилгидразидом бензойной кислоты. Установлено, что кристаллы комплекса триклинные. Представлялось интересным проследить влияние алкильных радикалов в бензольном кольце на структуру такого типа комплекса. С этой целью осуществлен синтез и РСА внутрикомплексного соединения меди(II) с депротонированной формой N',N'-диметилгидразида *para*-третбутилбензойной кислоты формулы:



Кристаллы моноклинные:  $M = 502,14$ ,  $a = 16,2634(14)$ ,  $b = 9,0415(8)$ ,  $c = 9,6415(9)$  Å,  $\beta = 100,052(7)^\circ$ ,  $V = 1396,0(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 1,195$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0,809$  мм<sup>-1</sup>, пр. гр. P2<sub>1</sub>/c. Таким образом, *para*-третбутильная группа меняет сингонию кристалла.

Лиганды координируют атом меди через концевые атомы азота и атомы кислорода, образуя два пятичленных металлоцикла (связь между атомами меди и кислорода ковалентная, между медью и азотом – донорно-акцепторная). Оба металлоцикла лежат в одной плоскости. Координационный многоугольник атома меди – параллелограмм. Отклонения от прямоугольной формы вызваны разной длиной связей Cu–O и N→Cu. Длина связи N–N существенно увеличена, что наблюдается и у вышеописанных внутрикомплексных соединений. Плоскости бензольных колец несколько повернуты относительно плоскости металлоцикла. Наблюдается небольшое искажение валентных углов в бензольном кольце на 1–5°, что вызвано активным вращением третбутильных радикалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 09-03-00281-а.

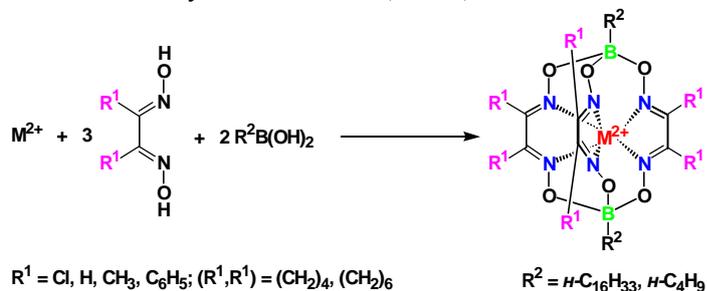
1. В.Ф. Шульгин, Н.С. Певзнер, В.Я. Зуб, Н.Г. Стрижакова, Ю.А. Малетин. *Коорд. химии*, 2004, **30**, 768–771.
2. В.Ю. Гусев, А.В. Радусhev, П.А. Слепухин, Ж.А. Внутских. *ЖНХ*, 2008, **53**, 83–90.

## СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПАРАМАГНИТНЫХ *n*-БУТИЛ- И *n*-ГЕКСАДЕЦИЛБОРАТНЫХ КЛАТРОХЕЛАТОВ КОБАЛЬТА(II) И ИХ ДИАМАГНИТНЫХ ЖЕЛЕЗО(II)-СОДЕРЖАЩИХ АНАЛОГОВ

Лебедев А.Ю., Вологжанина А.В., Новиков В.В., Волошин Я.З.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия, [voloshin@ineos.ac.ru](mailto:voloshin@ineos.ac.ru)

Липофильные алифатические заместители при апикальных швивающих атомах бора в значительной степени определяют физические свойства алкилборатных клатрохелатов переходных металлов, позволяя получить поверхностно-активные соединения и жидкокристаллические системы. В то же время, реберная функционализация клатрохелатов кобальта(II) приводит как к низкоспиновым, так и к высокоспиновым парамагнитным комплексам, являющимся перспективными парамагнитными зондами для тестирования биологических систем и макромолекулярных структур. Клатрохелаты железа и кобальта(II) с алифатическими апикальными заместителями были получены темплатной конденсацией на матрице – ионе соответствующего металла (Схема)



Схема

Синтезированные соединения охарактеризованы данными элементного анализа, ЭСП, ИК, <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР спектроскопии, ЭПР, магнетохимии, MALDI-TOF масс-спектрометрии и циклической вольтамперометрии; методом РСА установлена молекулярная и кристаллическая структура пяти из полученных комплексов.



Рис.

Клатрохелаты железа(II), как следует из параметров  $^{57}\text{Fe}$  мессбауэровских спектров, являются низкоспиновыми комплексами. Их кобальт(II)-содержащие аналоги по данным ЭПР и магнетохимии при температурах ниже 100 К также являются низкоспиновыми. В случае гексахлорсодержащего *n*-гексадецилборатного клатрохелата кобальта(II) (Рис.) при температурах выше 100 К происходит постепенный спиновый переход  $1/2 \leftrightarrow 3/2$ . Спектры ЯМР макробициклических комплексов кобальта характеризуются значительными (по сравнению с их диамагнитными железо(II)-содержащими аналогами) парамагнитными сдвигами, величины которых зависят от спинового состояния инкапсулированного иона кобальта(II).

В циклических вольтамперограммах синтезированных соединений наблюдаются одноэлектронные волны в анодной и катодной областях, отнесенные к металл-центрированным редокс-процессам  $\text{M}^{2+/3+}$  и  $\text{M}^{+/2+}$ . Апикальные заместители практически не оказывают влияние на их потенциалы, тогда как в случае реберных заместителей обнаружена корреляция между электромерными константами этих групп и потенциалами металл-центрированных редокс-процессов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 09-03-00540, 09-03-00688 и 10-03-00837) и РАН (программы ОХ-6, ОХ-7 и П-7).

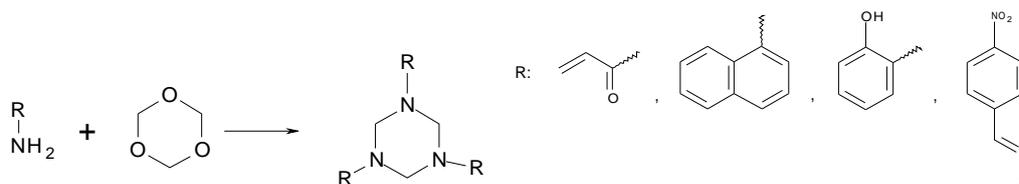
### СИНТЕЗ НОВЫХ ЛИГАНДОВ ТРИАЗАЦИКЛОГЕКСАНОВОГО РЯДА И КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ХРОМА НА ИХ ОСНОВЕ

Зималиев М.В., Курамшин А.И., Черкасов Р.А., Галкин В.И.

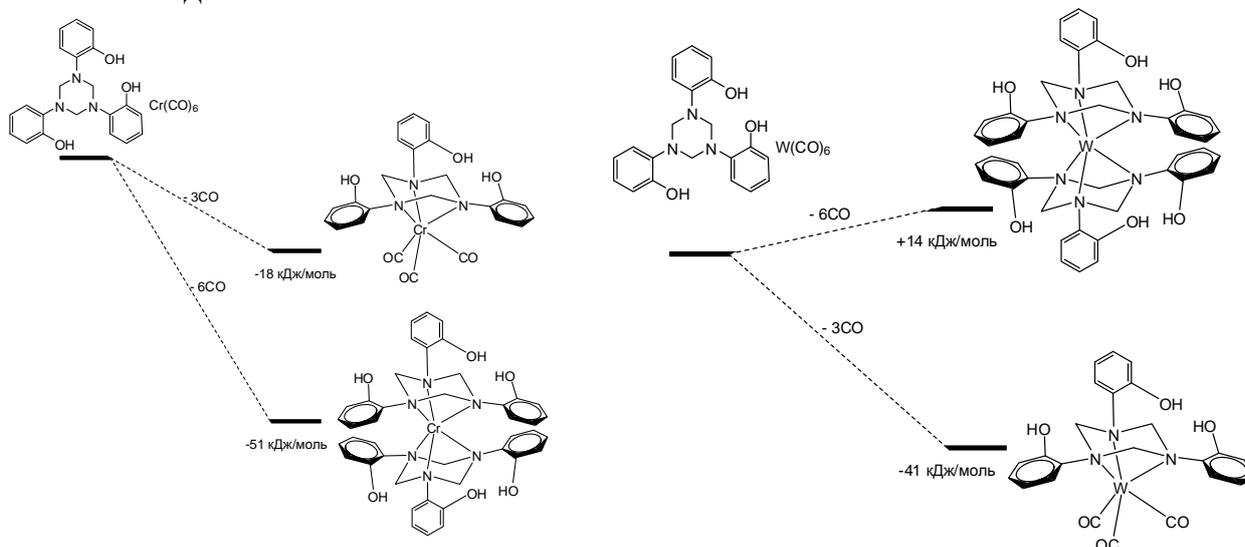
Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, Казань, Россия, zimaliyev@yandex.ru

Ранее было установлено, что комплексы металлов шестой группы с триазациклогексановыми лигандами способны выступать катализаторами в реакциях гидрофосфорилирования гетеродиенов. Для изучения влияния лигандов-свидетелей на данный процесс было решено провести синтез нескольких производных триазациклогексана, и комплексов металлов группы хрома на их основе.

В качестве целевых соединений выбирались имеющие в своем составе объемные заместители, такие как: 1'-нафтил, 2'-гидроксифенил, акрил, 4'-нитробензилиденамин.



Было обнаружено, что кратность вхождения лигандов в продуктах реакций полученных соединений с металлами шестой группы зависит от природы металла. Так для хрома более характерны бис-, а для вольфрама моно-триазациклогексановые комплексы. Полученные результаты хорошо согласуются с проведенными квантово-химическими расчетами, по результатам которых для комплексов вольфрама с 2,2',2''-(1,3,5-триазинан-1,3,5-триил)трифенолом комплекс с двумя лигандами на 55 кДж/моль менее выгоден, тогда как для хрома ситуация противоположная и разница свободных энергий образования составляет 33 кДж/моль.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-00082-а).

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ И ЭЛЕКТРОННЫХ ЭФФЕКТОВ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОРФИРИНОВ

Пуховская С.Г., Ефимович В.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
puhovskaya@isuct.ru

Деформация порфиринового макроцикла, обусловленная введением большого числа объёмных заместителей, оказывает огромное влияние на основные свойства порфирина – лиганда и, в зависимости от природы растворителя, увеличивает (в основных растворителях) или замедляет (в растворителях кислой природы) скорость реакции комплексообразования на несколько порядков [1]. Однако сами заместители, являясь донорами или акцепторами электронов, способны в той или иной мере влиять на скорость процесса. В связи с этим цель данной работы состоит в определении соотношения вкладов электронных и пространственных эффектов заместителей в кинетические параметры реакций образования металлопорфиринов.

В докладе представлены результаты исследования кинетики реакций образования цинковых комплексов: 5,15-дифенил-10-нитро-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтилпорфирина (I), 5,15-дифенил-10,20-динитро-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтилпорфирина (II), 5,10,15-трифенил-*o*-октаметилпорфирина (III), 5,10,15,20-тетрафенил-*o*-октаметилпорфирина (IV) в сравнении с *o*-октафенилпорфирином (V) и *o*-октаметилпорфирином (VI) в уксусной кислоте и пиридине.

Расчёт геометрических параметров *o*-октафенилпорфирина и *o*-октаметилпорфирина показал, что порфирины имеют практически плоскую структуру, макроциклы порфиринов (I), (II), (III), (IV) неплоские и имеют «*sad*» - тип деформации. Степень отклонения порфириновых фрагментов от плоскостного строения возрастает с увеличением объема и числа заместителей в *мезо*-положениях макроциклов.

Измерения кинетики реакции комплексообразования порфиринов с ацетатом цинка в пиридине и уксусной кислоте показали, что замена электронодонорных метильных групп на фенильные приводит к незначительному изменению кинетических параметров реакции.

Однако исследование кинетики комплексообразования в растворителе основной природы, показало, что введение, соответственно, трех и четырех фенильных заместителей в *мезо*-положения макроцикла порфиринов (III, IV) увеличивает скорость реакции  $\approx$  в 1000 раз по сравнению с *o*-октафенилпорфирином и *o*-октаметилпорфирином. Замена одной или двух фенильных групп в *мезо*-положениях на более сильный акцептор электронов (нитро группу) приводит к снижению скорости реакции. Однако это изменение не превышало одного порядка (в  $2 \div 8$  раз, по сравнению с аналогами, содержащими фенильные фрагменты). При измерении кинетических параметров реакции комплексообразования в уксусной кислоте наблюдалась обратная зависимость.

Полученные кинетические данные свидетельствуют о преобладающем влиянии структурных факторов (деформация макроцикла) на скорость образования металлопорфиринов.

1. О.А. Голубчиков, С.Г. Пуховская, Е.М. Кувшинова. *Успехи химии*, 2005, **74**, 263 - 284.

## МОНО- И БИЯДЕРНЫЕ МЕТАЛЛОХЕЛАТЫ НА ОСНОВЕ ТРИДЕНТАТНЫХ ОСНОВАНИЙ ШИФФА ПРОИЗВОДНЫХ ПРОСТРАНСТВЕННО ЗАТРУДНЕННОГО О-АМИНОФЕНОЛА

Гарновский Д.А.<sup>1</sup>, Шмакова Т.О.<sup>2</sup>, Уфлянд И.Е.<sup>2</sup>, Лысенко К.А.<sup>3</sup>, Симаков В.И.<sup>4</sup>, Ивахненко Е.П.<sup>5</sup>,  
Бурлов А.С.<sup>5</sup>, Ураев А.И.<sup>5</sup>, Васильченко И.С.<sup>5</sup>, Антипин М.Ю.<sup>3</sup>, Гарновский А.Д.<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Южный научный центр РАН, ул. Чехова, 41, 344006, Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup>Педагогический институт ЮФУ, ул. Садовая, 35, 344010, Ростов-на-Дону, Россия

<sup>3</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия

<sup>4</sup>Химический факультет ЮФУ, ул. Зорге, 7, 344090, Ростов-на-Дону, Россия

<sup>5</sup>Институт физической и органической химии ЮФУ, пр. Стачки, 194/2, 344090, Ростов-на-Дону, garn@ipoc.rsu.ru

Химическим и электрохимическим методами синтезированы и впервые структурно охарактеризованы моно- и биядерные комплексы марганца, кобальта, никеля, меди, цинка и кадмия на основе тридентатных оснований Шиффа производных пространственно затрудненного *o*-аминофенола. Преимуществом электрохимического синтеза являются большие по сравнению со стандартной химической методикой выходы конечных продуктов и мягкие условия.

Установлено, что в как условиях химического (ацетаты соответствующих металлов в метаноле), так и электрохимического (растворимый анод соответствующего металла в метаноле) синтезов образуются

аддукты метанола моноядерных хелатов никеля(II), кобальта(II), меди(II), цинка(II) и кадмия(II) производных N-(2-((3,5-ди-*трет*-бутил-2-гидроксифенилимино)метил)фенил)-4-метилбензенсульфонамида. Показано, что в реакциях никеля(II), кобальта(II), меди(II), цинка(II) и кадмия(II) с 2,4-ди-*трет*-бутил-6-(2-гидроксибензилиденамино)фенолом и 2,4-ди-*трет*-бутил-6-(2-гидрокси-5-нитробензилиденамино)фенолом образуются биядерные хелаты с кислородными мостиковыми атомами альдегидного фрагмента. Установлено, что для биядерных комплексов меди характерен антиферромагнитный тип обменного взаимодействия. На примере биядерного никелевого хелата впервые получен и структурно охарактеризован комплекс, в котором ион металла координирован с различными аддуктообразующими молекулами – метанол и уксусная кислота. В результате электрохимического (медь) и химического (ацетат марганца) синтеза комплексов с 2,4-ди-*трет*-бутил-6-(2-гидроксибензилиденамино)фенолом и 2,4-ди-*трет*-бутил-6-(2-гидрокси-5-нитробензилиденамино)фенолом впервые установлено протекание металлопрототируемой реакции гидроксирования образующихся в ходе реакции бис-о-гидроксибензоксазольных металлопроизводных. Показано, что лигирующее соединение 2,4-ди-*трет*-бутил-6-(2-гидрокси-5-нитробензилиденамино)фенол и его биядерный комплекс кобальта являются эффективными катализаторами реакции передачи цепи при радикальной полимеризации стирола. Работа выполнена при финансировании гранта Президента РФ (грант **НШ-3233.2010.3**), РФФИ (10-03-00434а и 11-03-00475), Минобрнауки РФ (проекты РНП. 2.1.1/12457 и 2.21.1/12630), программы РАН № 18.

### СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ АНИОННОГО АЗОМЕТИНОВОГО КОМПЛЕКСА Co(III)

Николаевский С.А.<sup>1</sup>, Кискин М.А.<sup>2</sup>, Кошкин Ю.В.<sup>1</sup>, Гарновский Д.А.<sup>3</sup>, Бурлов А.С.<sup>1</sup>

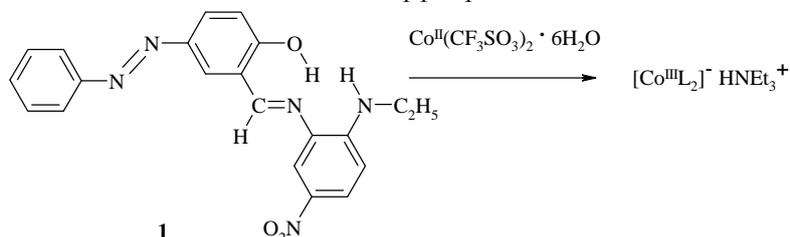
<sup>1</sup>НИИ Физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

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

<sup>3</sup>Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

[sanikoil@inbox.ru](mailto:sanikoil@inbox.ru)

В отличие от огромного количества азометиновых нейтральных координационных соединений (хелатов состава  $ML_n$ ) и многочисленных катионных комплексов ( $ML_n^+A^-$ ), анионные координационные структуры в ряду металлокомплексов оснований Шиффа представлены единичными объектами.



Взаимодействием азо-азометинового соединения **1** с  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и триэтиламином в среде ацетонитрила получен анионный комплекс редко встречающегося типа  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{L}_2]^- \text{HNEt}_3^+ \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{MeCN}$  (**2**). Реакция, проведённая на воздухе, сопровождалась окислением  $\text{Co}^{\text{II}}$  до  $\text{Co}^{\text{III}}$ . Строение комплекса **2** изучено методом <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии и установлено рентгеноструктурным анализом.

Две молекулы дважды депротонированного лиганда в комплексе хелатно координированы к центральному атому Co. Центральный атом Co находится в искажённом октаэдрическом окружении четырёх атомов N и двух атомов O (рис. 1). Структурные фрагменты молекулы **2** находятся в *транс*-положении по отношению к азогруппе.

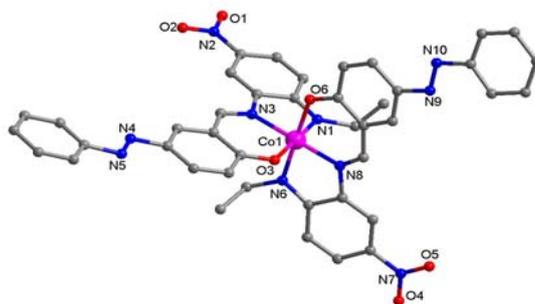


Рис. 1. Строение анионной части комплекса **2**

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 10-03-90713, 10-03-00434) и Президента РФ (грант НШ-3233.2010.3).

**ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ И ХИМИЧЕСКИМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ С ОЛОВОМ (II) В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ**

Антонов Г.Д., Симанова С.А.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),*

*Санкт-Петербург, Россия.*

*antonoveg@inbox.ru*

Порошки сплавов платиновых металлов с оловом применяют в качестве высокоактивных и селективных катализаторов в процессах риформинга нефти, в реакциях гидрирования, изомеризации, олигомеризации ненасыщенных углеводородов и др. Как правило, М-Sn катализаторы получают термическим путем. Нами разработан метод получения наноразмерных биметаллических порошков платиновых металлов с оловом при комнатной температуре в процессах электролитического и химического восстановления М-Sn комплексов, содержащих  $MSn_5$  кластеры в растворах 3М  $H_2SO_4$ . Известно, что при взаимодействии хлоридных комплексов платиновых металлов с хлоридом олова(II) в водных растворах 3М  $H_2SO_4$  образуются комплексы, содержащие 6-ти атомный кластер  $MSn_5$  с гетероядерными биметаллическими связями М-Sn: М=Pt(II), Pt(II), Rh(III), Ir(III), Ru(II), Os(II)[1].

Установлено, что  $MSn_5$  комплексы восстанавливаются на катоде с сохранением биметаллических связей. Потенциалы совместного восстановления ионов  $H^+$  и  $MSn_5$  комплексов (3М  $H_2SO_4$ ,  $C_M = 2.5 \cdot 10^{-3}$  м/л) зависят от природы Pt-металлов: при  $i_k = 20$  мА/см<sup>2</sup> изменяются от -0,25В {М=Pt(II)} до -0,90В {М=Os(II)} (относительно насыщенного  $E_{AgCl/Ag}$ ). Химическими методами и с помощью рентгеновского микроанализатора Link 860, установлено, что состав порошков, полученных электролитическим восстановлением из растворов, содержащих  $MSn_5$  комплексы с  $C_M = 5 \cdot 10^{-3}$  м/л ( $i_k = 200-250$  мА/см<sup>2</sup>, 20<sup>0</sup>С, медный катод, электролизер с разделенными катодным и анодным пространствами), изменяется в интервале  $MSn_{2.4-4.8}$ . После обработки при 100<sup>0</sup>С в растворе 3М HCl в течение 2-3 ч содержание олова в порошках уменьшается до  $MSn_{0.8-2.6}$ . При дальнейшем нагревании в 3М HCl состав порошков не изменяется.

Порошки исследованы методами растровой электронной микроскопии (РЭМ JSM-35CF), рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС Perkin Elmer РНІ-5400), и рентгенофазовым анализом (Дрон 3М). По данным РЭМ установлено, что независимо от природы платинового металла, средний размер частиц составляет 30-120 нм, формы частиц: квазисферические, игольчатые, дендриты, агломераты. Параметры РФЭС свидетельствуют о том, что в бинарных порошках электронное состояние платиновых элементов соответствует металлическому:  $E_{эл-нов}$  (эВ): Pd $3d_{5/2} = 336.3$ , Rh $3d_{5/2} = 306.9$ , Ru $3d_{5/2} = 279.2$ , Pt $4f_{7/2} = 71.2$ , Ir $4f_{7/2} = 60.5$ , Os $4f_{7/2} = 49.8$ . Средние значения энергии электронов Sn $3d_{5/2}$  в порошках (486,9 эВ) на 1.9 эВ больше, чем в  $\beta$  Sn (485.0 эВ), что указывает на то, что самостоятельная фаза  $\beta$  Sn в порошках отсутствует.

Порошки рентгеноаморфны. Однако при отжиге порошка состава PdSn<sub>2</sub> (600<sup>0</sup>С, 1ч, аргон) происходит структуризация. Его дифрактограмма соответствует параметрам стандартного сплава PdSn<sub>2</sub>. Сравнение рефлексов в дифрактограммах порошка состава PdSn<sub>3.6</sub>, отожженного при 1000<sup>0</sup>С в атмосфере аргона, и стандартных орторомбических сплавов PdSn<sub>3</sub> и PdSn<sub>4</sub>, дает основание предположить, что полученный нами порошок, после отжига превращается в сплав промежуточного состава PdSn<sub>3.6</sub>.

Аналогичные наноразмерные биметаллические порошки могут быть получены при 20<sup>0</sup>С реакцией восстановления  $MSn_5$  комплексов цинком в 3М  $H_2SO_4$ . Состав порошков, полученных этим способом, также изменяется в интервале  $MSn_{2.4-4.8}$ . При обработке порошков 3М HCl при 100<sup>0</sup>С в течение 3-4 ч содержание олова уменьшается до  $MSn_{0.8-1.1}$ .

1. Антонов П.Г., Агапов И.А., Максимов М.Н., *Ж. общ. хим.*, 1990, **60**, 2421-2425.

**ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЙ И НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ И ХИМИЧЕСКИМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ С ОЛОВОМ(II) В РАСТВОРАХ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ**

Антонов Г.Д., Симанова С.А.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),*

*Санкт-Петербург, Россия*

*antonoveg@inbox.ru*

Биметаллические комплексы Pt-металлов с оловом(II):  $[M(SnX_3)_5]^{3-}$ , М=Pt(II), Pt(II);  $[M(SnX_3)_5 X]^{3-}$ , М=Rh(III), Ir(III);  $[M(SnX_3)_5 X]^{4-}$ , М=Ru(II), Os(II); X=F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> устойчивы в сильно кислых средах. Цитрат-ионы(Cit<sup>3-</sup>) стабилизируют  $MSn_5$  комплексы в слабокислых и нейтральных средах, так как образуют с атомами Sn(II) устойчивые 5- и 6-ти членные циклы [1]. Для получения биметаллических

покрытий и наноразмерных порошков платиновых металлов с оловом использовали растворы  $MSn_5$  комплексов в лимонной кислоте. Введение в состав Pt металлов других элементов позволяет модифицировать физико-механические и химические свойства покрытий из чистых металлов: твердость и пластичность, электрические и коррозионные свойства, пористость, внутреннее напряжение, износостойкость, способность покрытия к пайке, предотвращение образования микротрещин, отслаивание от основы и др.

Поляризационные кривые измеряли при электролизе растворов, содержащих биметаллические  $MSn_5$  комплексы в 0.25M цитратном буфере (pH=3.3). Определены потенциалы совместного восстановления ионов  $H^+$  и  $MSn_5$  кластеров (В):  $PdSn_5 = -1.15$ ,  $PtSn_5 = -0.84$ ,  $RhSn_5 = -1.08$ ,  $IrSn_5 = -1.12$ ,  $RuSn_5 = -1.10$ ,  $OsSn_5 = -1.14$  в (относительно насыщенного хлорсеребряного электрода). При получении покрытий электролиз проводили в растворах, содержащих  $MSn_5$  комплексы с  $C_M = 0.025$  м/л, при  $E_k = -1.8$  В,  $i_k = 20-30$  мА/см<sup>2</sup> (20°C). Катодом служила медная пластинка. Состав покрытия определяли с помощью рентгеновского микроанализатора Link 860 (PMA), структуру исследовали с помощью растрового электронного микроскопа JSM-35 CF (PЭМ). Состав и структуру изучали на примере покрытий, полученных из растворов, содержащих  $MSn_5$  комплексы {M=Pd(II), Pt(II), Rh(III), Ir(III)}.

Покрытия на медной подложке, полученные из растворов с pH=3.3, содержащих  $PdSn_5$ ,  $PtSn_5$  и  $RhSn_5$  комплексы, по данным PMA, имеют составы  $PdSn_{4.0}$ ,  $PtSn_{2.3}$  и  $RhSn_{3.5}$ . На PЭМ снимках со стороны планара покрытия однородные, средний размер зерен 110 нм ( $PdSn_4$ ), 150 нм ( $PtSn_{2.3}$ ) и 90 нм ( $RhSn_{3.5}$ ). На снимках поперечных шлифов покрытия сплошные, однородные, толщина составляет 900 нм ( $PdSn_4$ ), 700 нм ( $PtSn_{2.3}$ ) и 530 нм ( $RhSn_{3.5}$ ). Относительная плотность покрытия 0.7 ( $PdSn_4$ ), 0.8 ( $PtSn_{2.3}$ ) и 0.85 ( $RhSn_{3.5}$ ), средний размер зерен в глубине покрытий 150 нм ( $PdSn_4$ ) и 120 нм ( $PtSn_{2.3}$ ). Трех компонентное покрытие получено из раствора, содержащего эквивалентные количества  $PdSn_3$  и  $IrSn_3$  комплексов. Мольное соотношение элементов в покрытии составляет  $Pd_{1.3}Ir_{1.1}Sn_{1.1}$ . Покрытие однородное, средний размер зерен 40 нм, средняя толщина покрытия 500 нм, относительная плотность 0.8. Для получения порошков электролиз проводили в электролизере с отдельными электродными пространствами в растворах с  $C_M = 0.05$  м/л, при  $E_k = -1.5$  В,  $i_k = 150-200$  мА/см<sup>2</sup> (20°C). Катодом служила медная пластинка. По данным PMA из раствора 0.25M  $H_3Cit$  (pH=1.7), содержащего  $PdSn_5$  комплекс, получены порошки состава  $PdSn_{2.0-2.5}$ , которые при нагревании (100°C, 3M HCl, 2 ч) превращаются в  $PdSn_{1.3-1.6}$ . Средний размер частиц в порошках составляет 80 нм. Порошки агломерированы, различаются частицы квазисферической и игольчатой формы. Методом восстановления цинком из растворов 0.5M  $H_3Cit$ , содержащих  $PdSn_5$  комплексы, получены порошки состава  $PdSn_{4.3-4.8}$ . После нагревания (100°C, 3M HCl, 2-3 ч.) содержание олова в порошках уменьшается до  $PdSn_{1.2-1.7}$ . Средний размер частиц составляет 90 нм, в агломератах различаются частицы квазисферической и игольчатой формы, палочки, дендриты.

1. Антонов П.Г., Агапов И.А., Максимов М.Н., *Ж. прикл. химии*. 1989, **62** №3, 494-498.

## ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) С АНИОНАМИ ЗАМЕЩЕННЫХ МАЛОНОВЫХ КИСЛОТ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ

Заузолкова Н.В., Кискин М.А., Лермонтов А.С., Сидоров А.А., Доброхотова Ж.В., Еременко И.Л.  
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия  
zauzolkovanv@rambler.ru

Действием на пивалат меди диметилмалонатами калия, лития ( $M^I_2DMM$ ), кальция, стронция или бария ( $M^{II}DMM$ ) в смеси этанола и воды с последующей перекристаллизацией выделены гетерометаллические координационные полимеры  $\{[Cu_2(\eta^2-DMM)_2(\mu, \eta^2-DMM)_2] [(H_2O)Cu(\eta^2-DMM)_2]_2 8K^+ 6H_2O\}_n$  (**1**) и  $[Li_2Cu(\eta^2-DMM)_2(H_2O)_3]_n$  (**2**),  $[CuBa(\eta^2-DMM)_2(\eta^1-H_2O)_5]_n$  (**3**),  $[CuSr(\eta^2-DMM)_2(\eta^1-H_2O)_2]_n$  (**4**),  $[CuCa(\eta^2-DMM)_2(\eta^1-H_2O)_2]_n$  (**5**). Общей чертой соединений **1** – **5** является наличие в их составе моноядерного бисхелатного металлофрагмента с атомом меди(II), находящемся в плоскоквадратном окружении двух диметилмалонатных дианионов (для **2**, **4**, **5**), которое в ряде случаев достраивается до тетрагонально-пирамидальной молекулой воды (для **1**, **3**). Интересна кристаллическая упаковка 3D-полимерного комплекса **3**, содержащая в себе сквозные каналы, с направленными в них метильными группами диметилмалонатных анионов ( $d(CMet \dots CMet)$  7.67 Å). В остальных случаях образуются 1D-(**2**), 2D-(**4**, **5**), 3D-полимеры (**1**), не содержащие в своей структуре межмолекулярных пор такого размера.

Замещение ионов калия в соединении **1** на ионы магния или серебра в результате взаимодействия **1** с  $AgNO_3$  приводит к формированию 2D-полимерных гетерометаллических комплексов  $[(H_2O)_9K_2MgCu_2(\eta^2-DMM)_4]_n$  (**6**) и  $[(\eta^1-H_2O)Ag_2Cu(\eta^2-DMM)_2]_n$  (**7**), соответственно, для которых также характерно наличие в структуре моноядерного бисхелатного фрагмента с атомом меди и двумя дианионами диметилмалоновой кислоты.

Действие бромида меди на раствор **1** в EtOH-H<sub>2</sub>O ведет к удалению ионов калия в виде бромида и перестройке металлоостова комплекса с выделением 2D-полимера [(H<sub>2</sub>O)Cu(μ<sub>3</sub>,η<sup>2</sup>-DMM)]<sub>n</sub> (**8**). В элементарном звене комплекса сохраняется лишь один хелатный цикл диметилмалоновой кислоты. Окружение иона меди достраивается до тетрагонально – пирамидального за счет координации двух свободных атомов кислорода диметилмалонатных анионов двух соседних элементарных звеньев и молекулы воды, лежащей в экваториальной плоскости пирамиды.

Использование в синтезе 1,1-циклопропандикарбоновой кислоты (H<sub>2</sub>CPDC) позволяет существенно влиять на геометрию получаемых комплексов. Так, например, синтезирован комплекс [(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>K<sub>2</sub>Cu(η<sup>2</sup>-CPDC)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**9**), содержащий в своем мономерном звене, в отличие от **1**, лишь один моноядерный бисхелатный фрагмент с центральным атомом меди, связанный в 3D-полимер посредством координации ионов калия и молекул воды.

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

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 11-03-00556, 11-03-00735), Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (грант НШ-3672.2010.3), Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК-14.740.11.0363) и Российской академии наук.

### МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ АЗОМЕТИНОВ С ФОТОХРОМНЫМ АЗОБЕНЗОЛЬНЫМ ФРАГМЕНТОМ

Николаевский С.А.<sup>1</sup>, Бурлов А.С.<sup>1</sup>, Кошкин Ю.В.<sup>1</sup>, Богомяков А.С.<sup>2</sup>, Левченков С.И.<sup>3</sup>, Власенко В.Г.<sup>4</sup>,  
Зубавичус Я.В.<sup>5</sup>, Безуглый С.О.<sup>3</sup>, Метелица А.В.<sup>1</sup>, Ураев А.И.<sup>1</sup>, Гарновский Д.А.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>НИИ Физической и органической химии Южного федерального университета,  
Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup>Институт «Международный томографический центр» СО РАН, Новосибирск, Россия

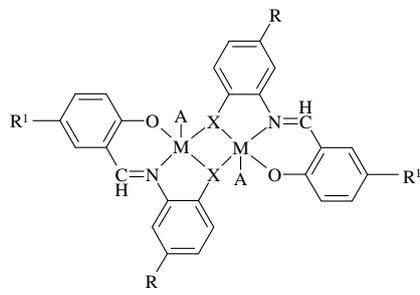
<sup>3</sup>Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

<sup>4</sup>НИИ Физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

<sup>5</sup>КЦСИ и ИТ РНЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

[sanikoil@inbox.ru](mailto:sanikoil@inbox.ru)

В развитие работ по направленному синтезу молекулярных магнетиков впервые синтезированы и охарактеризованы биядерные координационные соединения **1** на основе тридентатных азометиновых лигандных систем, функционализированных фотохромным азобензольным фрагментом.



**1**: X = O, NAlk; R = H, NO<sub>2</sub>  
M = Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>  
A - отсутствует или Cl

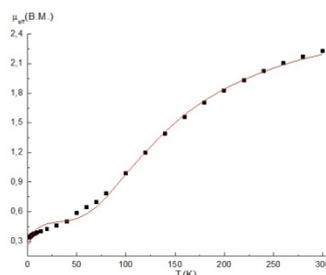
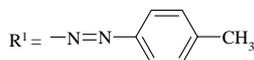


Рис. 1. Зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  комплекса **1** (X = O, R = H, M = Cu<sup>2+</sup>, A – отсутствует)

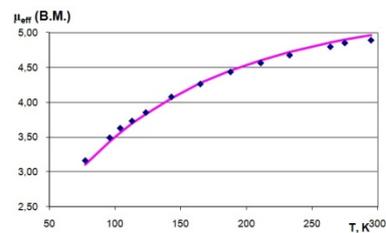


Рис. 2. Зависимость  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  комплекса **1** (X = O, R = H, M = Fe<sup>3+</sup>, A = Cl)

Фотохимические исследования показали, что системы **1** обладают фотохромными свойствами, характерными для транс-цис изомеризации азобензола. Времена жизни фотоиндуцированных цис-изомеров составляют около 1 мин.

Биядерная структура комплексов **1** подтверждена совокупностью данных элементного анализа, ИК спектроскопии, EXAFS, XANES и низкотемпературной магнетохимии.

Проведены низкотемпературные магнетохимические исследования металлокомплексов в интервале температур 300–2 К (в случае M = Cu<sup>2+</sup>) и 295–77.4 К (в случае M = Fe<sup>3+</sup>). Все исследованные координационные соединения демонстрируют антиферромагнитное обменное взаимодействие (рис. 1, 2).

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (программа №18 «Молекулярный дизайн магнитоактивных веществ и материалов (молекулярных магнетиков)»), РФФИ (гранты 10-03-00434-а, 11-03-00475-а), Минобрнауки РФ (АВЦП РНЦ ВШ 2.2.1.1/12630) и Президента РФ (грант НШ-3233.2010.3).

## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ 2-МЕТОКСИ,5-БРОМФЕНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СУРЬМЫ (III) И (V)

Сенчурин В.С., Шарутин В.В., Шарутина О.К., Чагарова О.В.

Благовещенский государственный педагогический университет, Благовещенск, Россия  
senvl@rambler.ru

Взаимодействием 2-метокси,5-бромфениллития с треххлористой сурьмой в эфире получен сольват *трис*(2-метокси,5-бромфенил)сурьмы с бензолом (I) с выходом 85% (рис. 1). По данным РСА, молекула соединения I имеет конфигурацию тригональной пирамиды. Длины связей Sb–C равны 2.1603(15), 2.1631(15) и 2.1569(16) Å. Валентные углы CSbC составляют 92.19(6), 94.23(6) и 94.52(6)°. Атомы кислорода метокси-групп координированы на атом сурьмы (рис.1). Внутримолекулярные расстояния Sb···O равны 2.985(1), 3.051(1) и 3.052(1) Å, что составляет 81-82 % от суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов сурьмы и кислорода (3.7 Å). Из I и брома в хлороформе синтезирован дибромид *трис*(2-метокси,5-бромфенил)сурьмы (II); дифторид *трис*(2-метокси,5-бромфенил)сурьмы (III) получен из II и фторида натрия в водно-ацетоновом растворе. Выход дигалогенидов *трис*(2-метокси,5-бромфенил)сурьмы в указанных реакциях достигал 91 %.

Взаимодействием I с 2-нитробензойной кислотой в присутствии пероксида водорода (1:2:1 мольн.) с выходом 96% синтезирован *бис*(2-нитробензоат) *трис*(2-метокси,5-бромфенил)сурьмы (IV) (рис. 2). По данным РСА, атом сурьмы в молекуле (IV) имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию. Аксиальный угол OSbO 177.92(11), валентные углы в экваториальной плоскости CSbC 109.23(16)-128.31(16)°. Интервалы изменения длин связей Sb–O и Sb–C составляют 2.095(3)-2.125(3) и 2.098(4)-2.113(4) Å. Особенностью строения комплекса IV является наличие внутримолекулярных контактов Sb···OCH<sub>3</sub> (2.992-3.175 Å), наряду с взаимодействиями Sb···O=C (3.039-3.117 Å), за счет которых координационное число центрального атома увеличивается до 10. Структурная организация в кристалле обусловлена слабыми водородными связями типа N–O···H–C, C=O···H–C, C–Br···H–C.

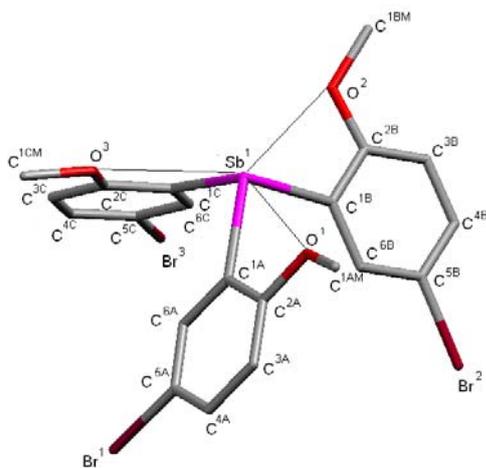


Рис. 1. Строение комплекса I (молекула бензола не показана)

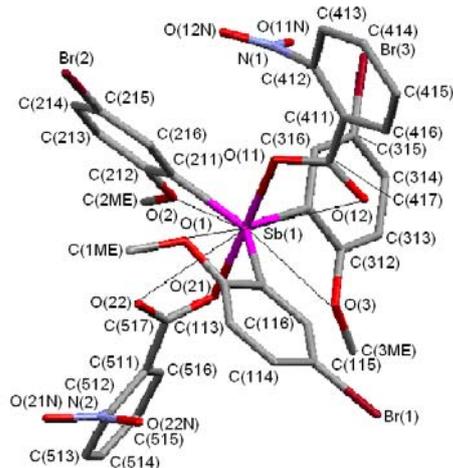


Рис. 2. Строение комплекса IV

## СИНТЕЗ НОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ СО СТИБОНИЕВЫМ, АММОНИЕВЫМ И ФОСФОНИЕВЫМИ КАТИОНАМИ

Сенчурин В.С., Шарутин В.В., Шарутина О.К.

Благовещенский государственный педагогический университет, Благовещенск, Россия senvl@rambler.ru

Взаимодействием гексахлороплатиноводородной кислоты с пентафенилсурьмой (2:1 мольн.) в ацетоне и дихлоридом *бис*-1,2-трифенилфосфинэтилена (1:1 мольн.) в диметилсульфоксиде получены соответственно гексахлороплатинат *бис*(тетрафенилсурьмы) (I) [1] и сольват гексахлороплатината *бис*-1,2-трифенилфосфинэтилена  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+} [\text{PtCl}_6]^{2-} \cdot 4 \text{ dmsO}$  (II). Методом РСА определена кристаллическая структура I и II. Атомы сурьмы в катионах  $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+$  и атомы фосфора в катионе  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+}$  имеют искажённую тетраэдрическую координацию (CSbC 105.7(1)°-118.5(1)° в (I) и CPC 107.1(4)°-112.0(4)° в (II)). Длины связей Sb–C в (I) изменяются в интервалах 2.094(2)-2.098(2) Å, расстояния P–C в (II) равны 1.787(5)-1.810(4) Å. Координация атомов Pt в комплексах I и II близка к

идеальной октаэдрической с валентными углами  $\text{ClPtCl}$   $88.68(2)^\circ$ - $91.32(3)^\circ$  и  $89.19(6)^\circ$ - $91.45(6)^\circ$  соответственно. Атом кислорода одной из молекул ДМСО и атомы серы трех молекул ДМСО в (II) разупорядочены по двум позициям с относительным весом 0,62/0,38 (O и S одной молекулы), 0,64/0,36 и 0,63/0,37 (S). Взаимодействием бромидов тетрабутиламмония, трифенил(*n*-амил)-, тетрафенилфосфония и гексабромоплатината калия (2:1 мольн.) в воде синтезированы комплексы  $[\text{Bu}_4\text{N}]^+_2[\text{PtBr}_6]^{2-}$  (III),  $[\text{Ph}_4\text{P}]^+_2[\text{PtBr}_6]^{2-}$  (IV),  $[\text{Ph}_3n\text{-AmP}]^+_2[\text{PtBr}_6]^{2-}$  (V) соответственно, которые после перекристаллизации из диметилсульфоксида превращались в комплексы  $[\text{Bu}_4\text{N}]^+[\text{PtBr}_5(\text{DmsO})]^-$  (VI),  $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{PtBr}_5(\text{DmsO})]^-$  (VII) и  $[\text{Ph}_3n\text{-AmP}]^+[\text{PtBr}_5(\text{DmsO})]^-$  (VIII).

Катионы комплексов VI-VIII, по данным РСА, имеют мало искаженное тетраэдрическое строение, длины связей N-C и P-C составляют 1.492(7)-1.533(6) и 1.782(10)-1.805(10) Å соответственно. Атомы платины в моноядерных анионах гексакоординированы. Диметилсульфоксидные лиганды координируются с атомом Pt атомом серы (Pt-S 2.3280(18)-2.3389(11) Å), длины связей Pt-Br 2.4330(6)-2.4724(6) Å.

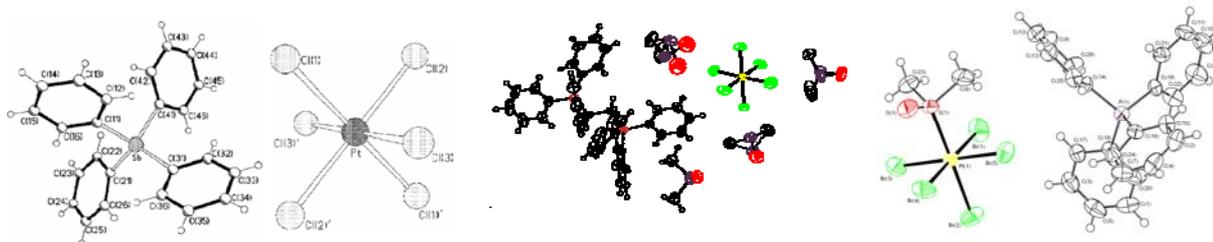


Рис. Строение комплексов I, II и VII.

1. В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.А. Фастовец, А.П. Пакулина, О.К. Шарутина. *Коорд. химия*, 2008, 34, №5, 373-379.

### КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ С 2,3,5,6-ТЕТРАОКСО-4-НИТРОПИРИДИНОМ

Страшнова С.Б.<sup>1</sup>, Нгуен Динь До<sup>1</sup>, Сташ А.И.<sup>2</sup>, Ковальчукова О.В.<sup>1</sup>,

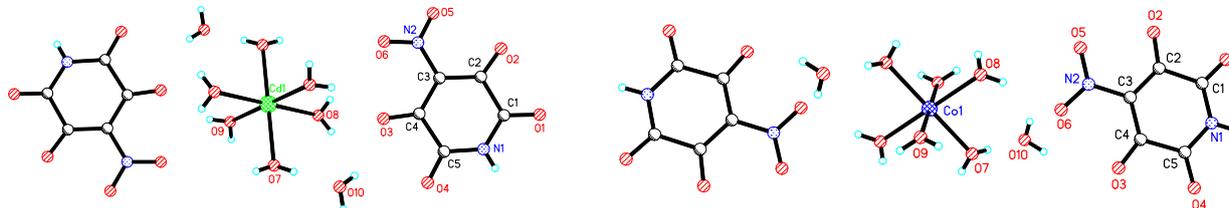
<sup>1</sup>Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

<sup>2</sup>НИФХИ им. Н.Я. Карпова, Москва, Россия

sstrashnova@mail.ru

Полиоксопроизводные пиридина являются гетероциклическими аналогами карбоциклических полиоксо соединений – оксоуглеродов. Ранее [1-3] мы сообщали о синтезе, кристаллическом строении и спектральных характеристиках 2,3,5,6-тетраоксо-4-нитропиридината аммония, его натриевой соли и координационных соединениях некоторых металлов. Настоящая работа является продолжением исследований по синтезу и изучению строения и свойств координационных соединений металлов с 2,3,5,6-тетраоксо-4-нитропиридином.

Из нейтральных водных растворов, содержащих 2,3,5,6-тетраоксо-4-нитро пиридинат аммония и гидратированные хлориды кобальта(II) и кадмия выделены в виде монокристаллов и охарактеризованы методом РСА изоструктурные комплексные соединения состава  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{L}^-)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ .



Показано, что 2,3,5,6-тетраоксо-4-нитропиридинат-анион играет роль внешнесферного аниона при катионе гексааквакобальта (кадмия) (II). В кристалле соединения имеют слоистую структуру. Слои состоят из чередующихся катион- и анион-содержащих колонок, вытянутых вдоль оси *x*. В колонках комплексные катионы связаны между собой водородными связями в бесконечные цепочки; каждый органический анион образует водородные связи с участием карбонильной и нитрогрупп с двумя катионами соседней колонки. В ИК спектрах комплексов наблюдается сохранение полос поглощения карбонильных групп 2,3,5,6-тетраоксо-4-нитропиридинат-аниона в области  $1740 - 1690 \text{ см}^{-1}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-03-00003-а).

1. К.К. Палкина, Н.Е. Кузьмина, О.В. Ковальчукова и др. *Докл. РАН*, 2000, **372**, 768-772.

2. Н.Е. Кузьмина, О.В. Ковальчукова, С.Б. Страшнова и др. *Кристаллография*, 2004, **49**, 847-854.

3. О.В. Ковальчукова, Н.Е. Кузьмина, К.К. Палкина и др. *Ж. неорганической химии*, 2003, **48**, 194-199.

### СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СПЕКТРАЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА С ПРОИЗВОДНЫМИ ТИОМОЧЕВИНЫ И ТИОСЕМИКАРБАЗИДА

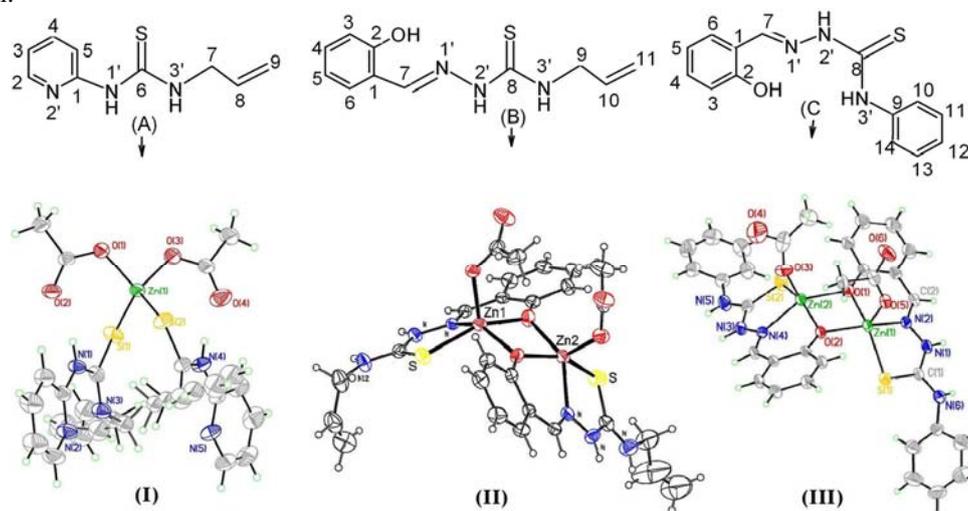
Оболенцева О.А.<sup>1</sup>, Орысык С.И.<sup>1</sup>, Бонь В.В.<sup>1</sup>, Орысык В.В.<sup>2</sup>, Зборовский Ю.Л.<sup>2</sup>, Вовк М.В.<sup>2</sup>, Пехньо В.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

<sup>2</sup>Институт органической химии НАН Украины, Киев, Украина

[orysyk@ionc.kiev.ua](mailto:orysyk@ionc.kiev.ua)

Изучено комплексообразование производных тиомочевины (А) и тиосемикарбазонов (В, С) с ионами  $Zn^{2+}$ . Состав и строение комплексов (I-III) установлены методами спектроскопии ЭСП, ИК, ЯМР  $^1H$ ,  $^{13}C$  и РСА. Показано, что две молекулы лиганда (А) координированы к центральному иону монодентатно атомом серы тиомочевинной группы. При этом ион  $Zn^{2+}$  формирует координационный узел в форме искаженного тетраэдра, в вершинах которого расположены два атома серы тиомочевинной групп и два атома кислорода молекулы уксусной кислоты (рис.). Тиосемикарбазоны (В) и (С), в отличие от (А), в условиях синтеза координированы к иону металла хелатным способом тридентатноциклически атомами кислорода депротонированной фенильной группы, тиокарбаминовой серой и азометиновым азотом. В результате получены биядерные комплексы цинка, в которых ионы металла связаны мостиковым атомом кислорода фенокислительной группы. Ион  $Zn^{2+}$  формирует координационный узел в форме квадратной пирамиды.



Сигналы протонов в ЯМР  $^1H$  комплекса (I) сдвигаются незначительно в сильное поле (за исключением  $=C^9H_2$  и  $N^1H$ ). Углеродные сигналы в ЯМР  $^{13}C$  (I) сдвигаются как в сильное, так и в слабое поле незначительно на  $\Delta\delta=(-0.02)-(-0.41)$  и  $\Delta\delta=(+0.06)-(+0.25)$  м.д., что указывает на наличие водородных связей  $N^3H \cdots N^2$  в (А) и комплексе (I). При этом монодентатная координация лиганда к металлу не влияет на химический сдвиг сигналов в ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$ . В комплексах (II) и (III) все сигналы протонов (за исключением  $N^2H$ ) сдвигаются в сильное поле, что характерно для образования пяти- и шестичленных хелатных металлоциклов. Наиболее чувствительными к комплексообразованию являются резонирующие в магнитном поле протоны бензольного ядра в положении 4, 5, 6 ( $\Delta\delta=-0.71, -0.34, -0.19$  м.д) и  $N^3H$  ( $\Delta\delta=-1.49, N^2H, \Delta\delta=+0.34$  м.д.). В ЯМР  $^{13}C$  (II) и (III) углеродные сигналы сдвигаются в слабое поле (исключение  $C^8$  ( $\Delta\delta=-3.71$ ),  $C^{10}$  и  $C^{14}$  ( $\Delta\delta=-5.97$ ). При этом значительный сдвиг наблюдается для сигналов  $C^2$  ( $\Delta\delta=+11.86$ ) и  $C^7$  ( $\Delta\delta=+15.06$ ), что характерно для образования ковалентной ( $Zn-O$ ) и донорно-акцепторной связи ( $Zn \leftarrow N$ ).

### КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПИРИДИНПРОИЗВОДНЫХ АНТРАХИНОНА-5,10 С ГАЛОГЕНИДАМИ МЕДИ И КОБАЛЬТА

Страшнова С.Б.<sup>1</sup>, Илюхин А.Б.<sup>2</sup>, Страшнов П.В.<sup>1</sup>, Григорьев Ю.А.<sup>3</sup>, Сергиенко В.С.<sup>2</sup>, Ковальчукова О.В., Зайцев Б.Е.

<sup>1</sup>Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

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

<sup>3</sup>ИСПМ РАН им. Н.С. Ениколопова, Москва, Россия

[sstrashnova@mail.ru](mailto:sstrashnova@mail.ru)

Синтезированы и выделены в кристаллическом состоянии из кислых этанольных растворов (HCl/HBr, pH=1-2) анионные комплексы состава  $(HX)_2[Cu_2Br_6]$ ,  $(HX)_2[Cu_2Cl_6]$ ,  $(HX)_2[CoCl_4]$ . Катионами комплексов

являются протонированные производные приридинантрахинова-5,10: 2-фенил,4-пиперидил-1-пиридо-[2,3-b]антрахинон-5,10 ( $X^1$ ) и 2-фенил-4-(октиламин-1)-пиридо[2,3-b]антрахинон-5,10 ( $X^2$ ).

Методом РСА определена кристаллическая и молекулярная структура гексабромодикупрата бис-(2-фенил-4-пиперидил-1-пиридо[2,3-b]антрахинония-5,10) [1]. Показано, что структурными единицами соединения являются комплексные гексабромодикупратные анионы  $[Cu_2Br_6]^{2-}$  и протонированные по пиридиновому циклу катионы  $(HX^1)^+$ . Хотя объективно локализовать атомы водорода в  $(HX^1)^+$  не удалось, соотношение констант кислотности пиридина и пиперидина ( $pK_a = 5.20$  и  $10.25$ ) не оставляет сомнения в месте протонирования лиганда. Подтверждением этому служат также величины валентных углов при атоме азота пиперидина –  $110.4, 120.7, 124.4^\circ$ . Неорганический анион имеет обычное строение – центросимметричный димер с псевдотетраэдрическим окружением меди (углы  $BrCuBr'$  –  $87.1, 97.8, 99.5, 99.9, 141.3, 141.5^\circ$ ). Проведено спектрофотометрическое изучение протонирования соединений  $X^1, X^2$  в водно-этанольных растворах, рассчитаны их константы протонирования. Для систем  $X : CuCl_2$  изучен процесс комплексообразования. Характер изменения ЭС при титровании раствором соли практически совпадает с изменениями в спектре при протонировании. Состав комплексов в растворах определяется по методу молярных отношений из графика зависимости оптической плотности от концентрации соли при  $[X] = const$ . По результатам спектрофотометрического титрования определены состав (металл:лиганд 1:1) и константы устойчивости комплексов, которые в пересчете на одну молекулу лиганда ( $lg\beta/n$ ) лежит в пределах  $5.01 - 5.92$ .

Термогравиметрически изучено термическое разложение выделенных комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-03-00003-а).

1. Sheldrick G.M. *Acta Crystallogr.*, 2008, **64** A, № 1. P.112.

#### СИНТЕЗ, ТЕРМОЛИЗ И СТРУКТУРА БИС(ЦИТРАТО)СТАННАТОВ (IV) ДВУХВАЛЕНТНЫХ s- (Mg) И d- (Mn, Co, Ni, Cu, Zn) МЕТАЛЛОВ

Сейфуллина И.И.<sup>1</sup>, Чебаненко Е.А.<sup>1</sup>, Марцинко Е.Э.<sup>1</sup>, Миначева Л.Х.<sup>2</sup>, Чураков А.В.<sup>2</sup>, Сергиенко В.С.<sup>2</sup>

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

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

[lborn@ukr.net](mailto:lborn@ukr.net)

К настоящему времени авторами из водных растворов получен ряд гомо- и гетерометаллических координационных соединений германия (IV) с гидроксокарбонowymi кислотами: лимонной ( $H_4Cit$ ), яблочной, винной и тригидроксоглутаровой [1, 2]. Впервые предложено использовать метод «конструкционных блоков» для получения разнометалльных комплексов Ge(IV) с некоторыми ионами s- и d-металлов [2].

В продолжение данных исследований путем постадийного синтеза в водном растворе были получены гетерометаллические бисцитратных комплексов четырехвалентного олова с ионами металлов (M) различного электронного строения:  $Mg^{2+}(I), Mn^{2+}(II), Co^{2+}(III), Ni^{2+}(IV), Cu^{2+}(V), Zn^{2+}(VI)$ . На основании результатов элементного анализа I-VI установлено, что во всех случаях образуются соединения состава  $M : Ge : \text{лиганд} = 1:1:2$ . При исследовании термической устойчивости обнаружено, что их термолит протекает однотипно и носит сложный ступенчатый характер. Конечные продукты термодеструкции при  $1000^\circ C$  для всех комплексов – смесь диоксида олова и соответствующих оксидов  $MgO, MnO, CoO, NiO, CuO, ZnO$ . В ИК-спектрах I-VI отмечено наличие полос  $\nu(C=O) = 1702-1710 \text{ см}^{-1}, \nu(C-O) = 1247-1249 \text{ см}^{-1}$ , двух  $\nu_{as}(COO^-)$  ( $1672-1680; 1599-1602 \text{ см}^{-1}$ ) и двух  $\nu_s(COO^-)$  ( $1416-1418; 1346-1350 \text{ см}^{-1}$ ) в более и менее высокочастотной области,  $\nu(Sn-O) \sim 450 \text{ см}^{-1}$ , деформационных  $\delta(H_2O) \sim 1640 \text{ см}^{-1}$  и маятниковых  $\rho(H_2O) \sim 720 \text{ см}^{-1}$  колебаний, характерных для гексааквакомплексов металлов, а также  $\nu(C-O)$  алкоголятного типа в области  $1068-1070 \text{ см}^{-1}$  (при отсутствии деформационных колебаний C-OH).

В соответствии с данными рентгеноструктурного анализа (РСА) бис(цитрато)станнаты (IV) магния, кобальта и никеля (I, III, IV) оказались изоструктурными гетерометаллическими комплексными соединениями катион-анионного типа с молекулярной формулой  $[M(H_2O)_6][Sn(HCit)_2] \cdot 4H_2O$ ,  $M = Mg(II), Co(III), Ni(II)$ . Они построены из центросимметричных комплексных анионов  $[Sn(HCit)_2]^{2-}$ , катионов  $[M(H_2O)_6]^{2+}$  и кристаллизационных молекул воды. В комплексном анионе атом Sn(IV) координирован по вершине слегка искаженного октаэдра шестью атомами кислорода двух  $HCit^{3-}$  лигандов: спиртового и двух карбоксилатных  $\alpha$ - и  $\beta$ -ветвей. В лиганде присутствует еще одна некоординированная карбоксильная группа. В катионе ион M(II) окружен по вершинам октаэдра 6 атомами кислорода молекул воды. Обнаруженный однотипный характер термолита, практически одинаковый набор характеристических полос поглощения в ИК-спектрах и данные РСА указывают на то, что соединения I-VI имеют аналогичное строение.

1. И.И. Сейфуллина, А.Г. Песарогло, Е.Э. Марцинко, Л.Х. Миначева, В.С. Сергиенко. *Журн. неорган. химии*, 2006, **51**, 2010-2017.

2. А.Г. Песарогло, Е.Э. Марцинко, Л.Х. Миначева, И.И. Сейфуллина, В.С. Сергиенко. *Журн. неорганической химии*, 2010, **55**, 1449-1455.

**НОВЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДВУХВАЛЕНТНЫХ КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ, МЕДИ С РАЗЛИЧНЫМИ ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА**

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

<sup>1</sup>Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,  
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина, lborn@ukr.net

<sup>2</sup>НИИ физики Южного федерального университета, пр. Стачки, 194, Ростов-на-Дону, 344090, Россия

<sup>3</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
Ленинский пр., 31, Москва, 119991ГСП-1, Россия

Основания Шиффа занимают важное место в современной координационной химии. Они представляют собой продукт конденсации различных аминопроизводных и карбинолов. Интерес к их комплексообразованию с 3d-металлами обусловлен перспективой получения координационных соединений различного состава, строения с ценными для практики свойствами.

Разработаны принципы создания новых комплексных соединений Co(II), Ni(II) и Cu(II) с различными основаниями Шиффа. В качестве исходных были взяты производные аминафталина: амино-, сульфо- и дисульфокислоты, отличающихся числом и взаимным расположением заместителей в молекуле: бензоин, гидроксиальдегиды: (орто-, пара-) бенз и орто-нафт. Для получения комплексов были использованы два подхода:

- предварительно конденсацией указанных исходных получали основания Шиффа, а затем синтезировали на их основе продукты комплексообразования с хлоридами двухвалентных Co, Ni и Cu;
- темплатная конденсация в различных вариантах: получение комплексов с аминопроизводными и их дальнейшее взаимодействие с карбинолами; непосредственно из тройной системы: аминопроизводное – MCl<sub>2</sub> – карбинол.

Синтезировано 90 координационных соединений. Независимо от способа получения и карбинольной составляющей наиболее разнообразные комплексные соединения получены с продуктами конденсации 1-амино-8-гидроксинафталиндисульфокислоты-2,4 (1,8,2,4-ahHsHs'n). При взаимодействии основания Шиффа – производного 1,8,2,4-ahHsHs'n и бензоина с хлоридами Cu(II), Co(II) получены соединения: с Cu(II) – бисхелат плоско-квадратного строения ( $\mu_{\text{эфф.}} = 1,86$  М.Б.; EXAFS: КЧ = 4, R = 2,00 Å (O/N); ЭПР:  $g_{\parallel} = 2,240$ ;  $g_{\perp} = 2,033$ ;  $A_{\parallel} = 172,0 \cdot 10^{-4}$  см<sup>-1</sup>, а Co(II) тетраэдрическое окружение каждого иона Co<sup>2+</sup> (EXAFS: КЧ = 4, R = 2,09 Å (O/N); R = 3,12 Å (Co-Co)). Замена оснований Шиффа на комплексы Co(II), Ni(II) с 1,8,2,4-ahHsHs'n привела к образованию с тем же бензоином координационных соединений со сложной лигандной системой, реализующейся за счет двойной конденсации. В отличие от них из систем MCl<sub>2</sub> – 1,8,2,4-ahHsHs'n – бензоин были выделены комплексы Co(II), Ni(II) одинакового состава, с тридентантной координацией основания Шиффа для первого и бидентантной – для второго. При замене бензоина на ароматические альдегиды из рассматриваемых систем выделены: с бензальдегидом – биядерные комплексы Ni и Co. ( $\mu_{\text{эфф.}} = 3,81$  М.Б.;  $\delta_{\text{OH}} = 955$  см<sup>-1</sup>; EXAFS: КЧ = 4, R = 2,09 Å (O/N), R = 2,16 Å (O/N), R = 3,12 Å (Co-Co)); с пара-гидроксибензальдегидом – моноядерный

комплекс Co ( $\mu_{\text{эфф.}} = 5,28$  М.Б.) и биядерный – Ni ( $\mu_{\text{эфф.}} = 2,28$  М.Б.;  $\delta(\begin{array}{c} \text{Ni} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Ni} \end{array}) = 710$  см<sup>-1</sup>);

с орто-гидроксибензальдегидом – моноядерный октаэдрический комплекс Co эквимолярного состава ( $\mu_{\text{эфф.}} = 5,36$  М.Б.; EXAFS: КЧ = 6, R = 2,10 Å (O/N)).

**ОКСИМЫ ПРИРОДНЫХ ТЕРПЕНОИДОВ – ЛИГАНДЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ХИРАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ**

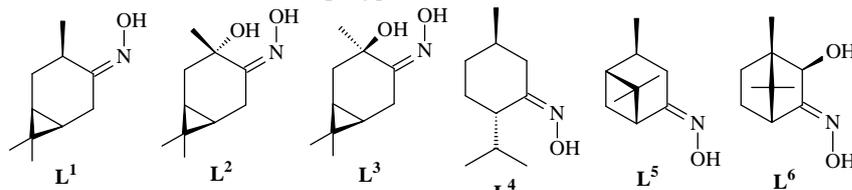
Гурьева Я.А., Залевская О.А., Фролова Л.Л., Алексеев И.Н., Кучин А.В.

Учреждение Российской академии наук Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия  
gurjeva-ja@chemi.komisc.ru

Известно, что оксимы обладают достаточно выраженной склонностью к образованию координационных соединений с палладием [1]. Они широко используются как аналитические реагенты для количественного определения палладия, как экстрагенты для извлечения соединений палладия из смесей. В данной работе в качестве лигандов с целью получения хиральных комплексов палладия исследованы оксимы изокаранона-4 (**L**<sup>1</sup>), 3 $\alpha$ -гидроксикаранона-4 (**L**<sup>2</sup>), 3 $\beta$ -гидроксикаранона-4 (**L**<sup>3</sup>), ментона (**L**<sup>4</sup>), *цис*-вербанона (**L**<sup>5</sup>), 2-*экзо*-борнано-3-она (**L**<sup>6</sup>). Оксимы были получены конденсацией соответствующих энантиомерно чистых терпеноидов с гидросиламином солянокислым с хорошими выходами (65-90%).

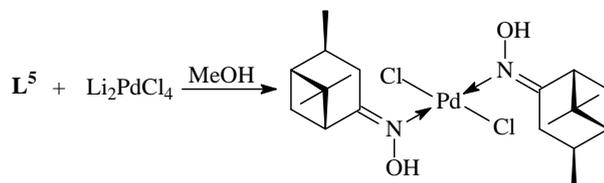
## Секция 1

При синтезе оксимов возможно образование двух геометрических изомеров. На основании данных ЯМР-спектроскопии было установлено, что оксимы образуются в виде индивидуальных изомеров: оксим  $L^6$  – в виде *E*-изомера, а оксимы  $L^1$ - $L^5$  имеют *Z*-конфигурацию.



Выход лиганда	70%	70%	91%	65%	71%	75%
Выход соответствующего комплекса $L_2PdCl_2$	61%	52%	60%	83%	55%	90%

Исследовано взаимодействие полученных лигандов с тетрахлоропалладатом лития. Реакцию проводили в метаноле без нагревания. Установлено, что все оксимы образуют устойчивые комплексные соединения. На основании данных ЯМР показано, что идет образование моноядерных координационных соединений с монодентатно связанным лигандом. Данные элементного анализа подтверждают состав  $L_2PdCl_2$ . В качестве примера на схеме приведено строение комплексного соединения, полученного на основе оксима *цис*-вербанона ( $L^5$ ).



При образовании плоскокватратных комплексов не исключена *цис*- и *транс*-изомерия. В ЯМР-спектрах всех комплексов наблюдается один набор сигналов, что свидетельствует об образовании одного из изомеров. Есть основания считать, что образуется *транс*-изомер, что согласуется с литературными данными в случае ближайших аналогов.

1. Z. Youngchang, K. Tatsu, I. Taeko. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2009, **46**, 116-118.

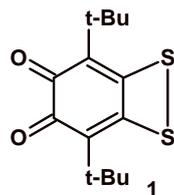
### STERICALLY HINDERED O-QUINONE WITH ANNELATED DITHIETE. A NEW BIFACIAL LIGAND

Kuropatov V.A.<sup>1</sup>, Klementyeva S.V.<sup>1</sup>, Cherkasov V.K.<sup>1</sup>

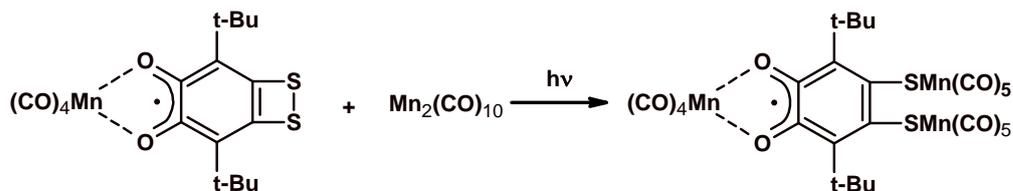
<sup>1</sup>G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of RAS, Nizhny Novgorod, Russia  
viach@iomc.ras.ru

o-Quinones are regarded as a ligands which are suitable for preparation of complexes displaying redox isomerism both in solution and solid state. Such behavior of complexes is potentially applicable in construction of molecular magnetics, wires and other devices. Modification of o-quinones with different functional groups allows tuning their redox, sterical characteristics and modes of coordination. Basically o-quinones can act as oxidizing agents. Previously we have reported redox amphoteric ligand where two o-quinone moieties connected via TTF bridge.

o-Quinone **1** also can be both reduced on quinone function and oxidized on dithiete. Moreover both dioxolene and dithiete faces can be used as a coordination sites in formation of complexes with metals.



It was found that quinone **1** is reduced with alkali metals, thallium amalgam and manganese carbonyl to form at the first stage dioxolene complexes. Further reduction results in formation of polynuclear complexes with coordination on both sites. All transformations in coordination sphere have been monitored with EPR spectroscopy. The properties of complexes and features of its formation will be discussed.



1. V. Kuropatov, S. Klementieva, G. Fukin, A. Mitin, S. Ketkov, Yu. Budnikova, V. Cherkasov, G. Abakumov, *Tetrahedron*, **66**, 2010, 7605.

Научно-исследовательская работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы (Гос. контракт №П839 от 25.05.2010), а также при финансовой поддержке РФФИ (грант-10-03-00788) и Совета по грантам Президента Российской Федерации (НС-7065.2010.3, МК-474.2011.3).

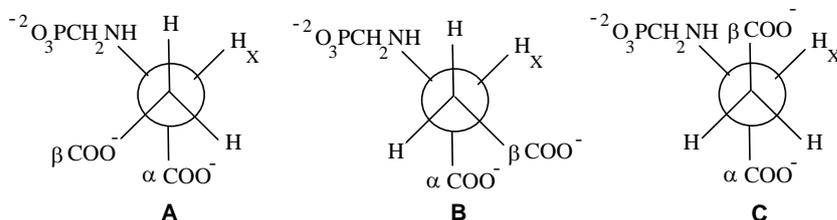
## КОНФОРМАЦИОННЫЕ СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛЫ 2-(ФОСФОМЕТИЛАМИНО)ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Трунова Е.К., Гудима А.О., Шовковая А.В., Макотрик Т.А.

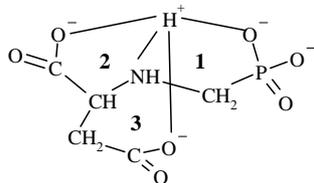
Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, г. Киев, Украина  
trunova@ionc.kiev.ua

Комплексоны типа аминокарбоксилатов с дополнительными фосфоновыми группами являются интересным классом лигандов, поскольку имеют большую координационную ёмкость, что позволяет получить большой набор металлокомплексов. Для выяснения строения наиболее реакционноспособной формы нового смешанного карбокси-фосфонового комплексона 2-(фосфометиламино)янтарной кислоты ( $\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2\text{NHCH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$ ,  $\text{H}_4\text{PMAS}$ ) в химических и биологических процессах исследованы конформационные превращения лиганда в зависимости от pH растворов методом ЯМР на ядрах  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$ .

Можно выделить три заторможенные конформации, соответствующие минимуму энергии, которые возникают при изменении угла кручения вокруг связи C–C.



В сильнощелочной среде образуется полностью депротонированный анион  $\text{PMAS}^{4-}$ , молекула которой должна удовлетворять требованию максимальной удалённости отрицательно заряженных кислотных групп, что соответствует конформации С. При постепенном понижении pH и образовании форм  $\text{HPMAS}^{3-}$  и  $\text{H}_2\text{PMAS}^{2-}$  наиболее устойчивой становится свёрнутая конформация А. Несмотря на близость всех отрицательно заряженных кислотных групп, стабилизация такой конформации комплексона происходит за счёт образования устойчивых циклов - двух 5-членных (фосфоглицинового (1) и глицинового (2)) и одного 6-членного ( $\beta$ -аланинового (3)):



При дальнейшем увеличении pH происходит размыкание циклов, образованных карбоксильными группами (конформация В), но остается устойчивым фосфоглициновый цикл, который разрушается только в кислой среде.

Таким образом, на основании конформационного анализа по данным ЯМР ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) показано, что при комплексообразовании наиболее реакционноспособной формой 2-(фосфометиламино)янтарной кислоты является анион  $\text{HPMAS}^{3-}$ , поскольку лиганд подготовлен для принятия иона металлокомплексообразователя.

**СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
ФОСФОНОАМИНОЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ КОМПЛЕКСОВ С НЕКОТОРЫМИ  
ЛАНТАНИДАМИ**

Трунова Е.К.<sup>1</sup>, Русакова Н.В.<sup>2</sup>, Бережницкая А.С.<sup>1</sup>, Смола С.С.<sup>2</sup>, Макотрик Т.А.<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев, Украина

<sup>2</sup>Физико-химический институт им. А.В.Богатского НАН Украины, Одесса, Украина  
trunova@ionc.kiev.ua

Одной из важнейших задач современной координационной химии является разработка новых соединений с ценными свойствами для их практического использования (создание люминофоров, люминесцентных сенсоров, светодиодов и др.). С этой точки зрения перспективными являются комплексы лантанидов с полидентатными лигандами, обладающих люминесцентными свойствами. Введение в состав лантанидного комплекса светопоглощающих сенсибилизаторов, роль которых выполняют не только органические, но и металлоорганические хромофоров, позволяет существенно повысить люминесцентные характеристики материала. При этом лиганды должны иметь как гетеродентатную природу для селективного связывания с различными ионами металлов, так и ненасыщенный характер для эффективной передачи энергии фотовозбуждения. Именно таковыми являются политопные азот-, серо- и фосфорсодержащие лиганды (комплексоны, каликс [4] арены, порфирины).

Нами был синтезирован новый аминокарбоксифосфоновый комплексон - фосфометиламиноянтарная кислота (phmas) и комплексы Nd и Yb на его основе. Для получения информации о возможности реализации 4f-люминесценции в лантанидсодержащих соединениях на основе phmas были исследованы ее оптические свойства. Спектр поглощения водного раствора phmas характеризуется наличием интенсивных полос при 240 нм ( $\lg \epsilon = 5-6$ ) и 275 - 285 нм ( $\lg \epsilon = 2-4$ ), которые характерны для ациклических фосфонатов и фосфиноксидов. При возбуждении люминесценции в области 275 - 285 нм была установлена интенсивная молекулярная флуоресценция с максимумом 430 нм и временем жизни флуоресценции в максимуме  $\tau = 12.61 \pm 0.26$  нс. Данная полоса исчезает при регистрации спектра при 77К, вместо которой появляется широкая полоса с колебательной структурой с максимумом при 453 нм. Таким образом, синглетный и триплетный уровни phmas составляют 23250 и 22070  $\text{см}^{-1}$  соответственно, что способствует возможности для внутримолекулярного переноса энергии возбуждения на излучательные уровни ионов лантанидов.

При возбуждении 4f-люминесценции комплексов Mphmas (M=Nd, Yb) у полосы поглощения лиганда обнаружено интенсивную 4f-люминесценцию в ближней ИК-области. В спектрах люминесценции комплексоната Nd<sup>3+</sup> наблюдаются три полосы, соответствующие переходам из возбужденного уровня <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub> на мультиплеты основного уровня <sup>4</sup>I<sub>j</sub>, j = 9/2 (901 нм), 11/2 (1061 нм) и 13/2 (1332 нм). Спектр люминесценции Yb<sup>3+</sup> характеризуется наличием одной полосы, соответствующей единственно возможному переходу на 4f-оболочке <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> → <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> ( $\lambda_{\text{макс}}$  973-978 нм). Поэтому перенос энергии затруднен тушащим действием молекул воды вследствие большой величины энергетического зазора между возбужденными уровнями соответствующих ионов. Квантовые выходы 4f-люминесценции для комплексов Nd и Yb с phmas 0,0004 и 0,001 соответственно. Следует также отметить, что при переходе от водных растворов комплексов к твердому состоянию структура спектров люминесценции существенно не меняется, что свидетельствует о тождестве строения комплексов в растворе и в твердом состоянии.

**МОНОЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ 3d-МЕТАЛЛОВ  
С 4'-(4-ПИРИДИЛ)-2,2':6',2''-ТЕРПИРИДИНОМ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА**

Егоров Е.Н.<sup>1</sup>, Ефимов Н.Н.<sup>1</sup>, Кискин М.А.<sup>1</sup>, Дорофеева В.Н.<sup>2</sup>, Колотилов С.В.<sup>2</sup>, Сидоров А.А.<sup>1</sup>, Еременко И.Л.<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского Национальной академии наук Украины,  
Киев, Украина, egorov@mail.ru

Одним из актуальных направлений современной химии является разработка методов синтеза пористых координационных полимеров (ПКП) на основе молекулярных «блоков», связанных различными типами мостиковых молекул. К числу наиболее перспективных ПКП для материаловедения относятся соединения, свойства которых зависят от природы сорбентов, при этом физико-химические характеристики (магнитные, фотолюминесцентные) определяются свойствами используемых «строительных блоков» и мостиковых молекул [1,2]. Целью данной работы является поиск новых комплексов 3d-металлов, которые могут быть использованы в качестве связующих агентов при синтезе ПКП.

## Секция 1

Взаимодействием 4'-(4-пиридил)-2,2':6',2''-терпиридина (L) и трифлатов двухвалентных металлов,  $M(\text{Otf})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}$  и  $\text{Zn}$ ), получены моноядерные комплексы общего состава  $[\text{ML}_2]^{2+} \cdot 2\text{Otf}^-$ , которые представляют собой ионные соединения, где атомы металлов координируют по два трисхелатных 2,2':6',2''-терпиридиновых фрагмента лиганда L (рис. 1). Выделенные комплексы охарактеризованы методом РСА. Соединения  $[\text{ML}_2]^{2+} \cdot 2\text{Otf}^-$  ( $M = \text{Mn}, \text{Cu}$ ) изучены методом ЭПР.

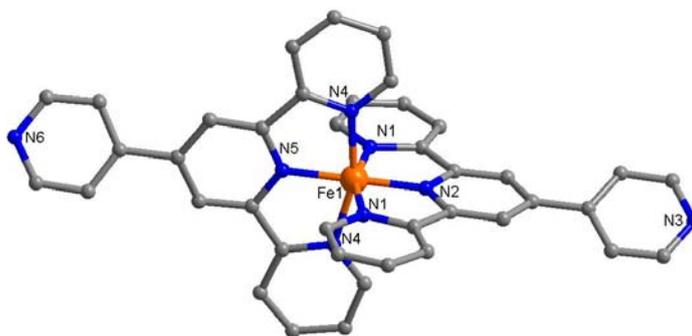


Рис. 1. Строение катиона  $[\text{ML}_2]^{2+}$  ( $M = \text{Fe}$ ).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 10-03-90405, 11-03-90435), НАН Украины (проект 7/2), Совета по грантам при Президенте РФ (гранты МК-1185.2011.3, НШ-3672.2010.3), Министерства образования и науки РФ (ГК-14.740.11.0363) и Президиума РАН.

1. D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, J. Veciana. *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 2713.
2. S. Natarajan, S. Mandal. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 4798.

## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСА ПАЛЛАДИЯ (II) С ФОЛИЕВОЙ КИСЛОТОЙ

Чёрненко Н.В., Пехньо В.И., Волков С.В.

Институт общей и неорганической химии им.В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина  
chornenka@ionc.kiev.ua

С целью синтеза новых координационных соединений с ценными свойствами был получен комплекс палладия (II) с фолиевой кислотой (ФК, FA), роль которого в организме велика.

В качестве исходных реактивов использованы дихлорид палладия (II) и ФК, из которой получали её соль; обе соли смешивали в небольшом количестве растворителя при слабо кислом pH. Образовавшийся тёмно-коричневый осадок отделяли из реакционной смеси, фильтровали, промывали этанолом и сушили при комнатной температуре. Состав и строение комплекса устанавливали на основании  $^1\text{H}$  ЯМР-, ИК-спектроскопий, спектров диффузного отражения и элементного анализа.

На ИК-спектре ФК в области  $3600 - 3000 \text{ см}^{-1}$  наблюдаются максимумы поглощения, соответствующие валентным колебаниям связей N-H ( $3433,45 \text{ см}^{-1}$  и  $3335,91 \text{ см}^{-1}$ ) и свободной O-H ( $3560,92 \text{ см}^{-1}$ ), на спектре динатриевой соли ФК три максимума сливаются в один широкий ( $3385,33 \text{ см}^{-1}$ ), причём на спектре полученного соединения наблюдается аналогичный максимум. Этот факт указывает на то, что ФК с атомом палладия координируется посредством карбоксилат-иона, как и при образовании динатриевой соли ФК. Как известно, карбоксилат-ион может координироваться с металлом тремя способами: монодентатно, бидентатно и с образованием мостиковых комплексов. Сдвиги частот колебаний асимметричных  $\nu_a(\text{CO}_2)$  и симметричных  $\nu_s(\text{CO}_2)$  указывают на тип координации. Частоты колебаний  $\nu_a(\text{CO}_2)$  и  $\nu_s(\text{CO}_2)$  соответственно равны:  $1566,35$ ;  $1542,78$  и  $1335,50$  (для ФК),  $1534,65$ ;  $1517,58$ ; и  $1331,44$  (для синтезированного соединения). Видно, что частоты колебаний карбоксильной группы с переходом от ФК к синтезированному соединению сдвигаются в одну сторону, что указывает на то, что карбоксилат-ион при взаимодействии с атомом палладия ведёт себя хелатно и бидентатно. Также на спектре полученного соединения в низкочастотной области наблюдаются максимумы поглощения  $325,95$ ;  $341,39$  и  $290,18 \text{ см}^{-1}$ , отсутствующие на ИК-спектре ФК, что даёт основание соотносить эти полосы к колебаниям связей Pd-O и Pd-Cl. На основании ИК-спектров установлена координация ФК посредством карбоксильных групп в глутаминовой части к двум атомам палладия. Другие два места в координационном узле атома палладия заняты молекулой воды и анионом хлора, образуя, таким образом, комплекс состава  $[\text{Pd}_2(\text{FA})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Cl})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .

## СИНТЕЗ, МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА БИС-СЕМИХИНОЛЯТА МЕДИ(II), СОДЕРЖАЩЕГО РҮ-ТТҒ

Черкасов В.К.<sup>1</sup>, Черкасова А.В.<sup>1</sup>, Фукин Г.К.<sup>1</sup>, Богомяков А.С.<sup>2</sup>, Узб Л.<sup>3</sup>

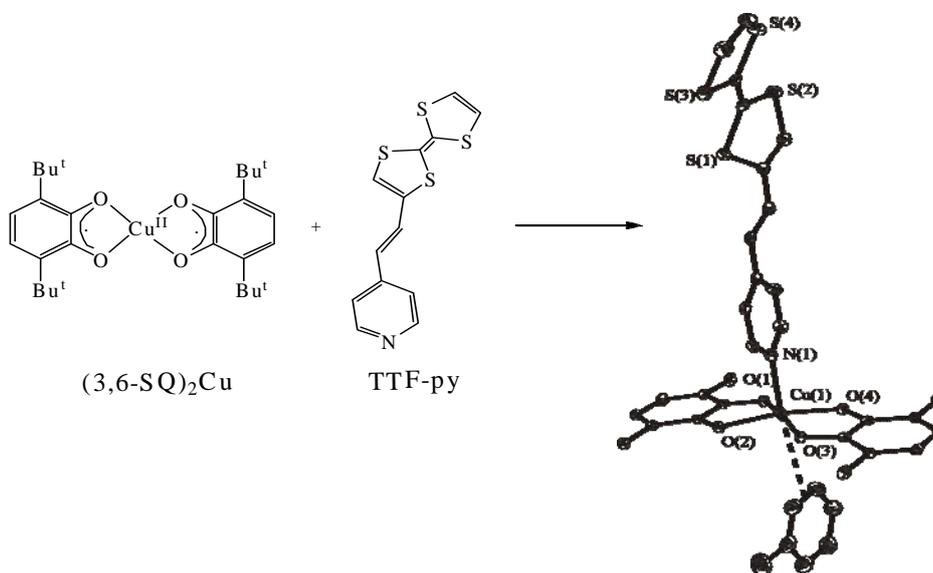
<sup>1</sup>Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

<sup>2</sup>Институт «Международный томографический центр» СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>3</sup>Институт химии Рена, Рен, Франция

kanna@iomc.ras.ru

Синтез комплексов металлов с заданными свойствами является одним из основных направлений химии координационных соединений. На протяжении уже нескольких лет в число фундаментальных исследований входит поиск полифункциональных молекулярных материалов. В частности, материалов, уникальные свойства которых обусловлены синергизмом электрической проводимости и магнитных свойств [1]. Ранее было показано, что бис(*o*-семихиноновые) комплексы меди(II) (SQ)<sub>2</sub>Cu являются исключительной структурообразующей основой для создания систем с направленно конструируемыми магнитными свойствами [2]. В настоящей работе представлены синтез и структура бис(*o*-семихинонового) комплекса меди(II) с нейтральным азотсодержащим лигандом - 4-(2-тетратиафульваленил-этинил)пиридином (ТТҒ-рҮ). Обсуждаются магнитные свойства вновь полученного соединения.



Данная НИР выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы (Гос.контракт П839 от 25.05.2010), при поддержке Программы Президиума РАН № 18.

1. F. Setifi, L. Ouahab, S. Golhen, Y. Yoshida, G. Saito. *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 1791-1793.
2. V.I. Ovcharenko, E.V. Gorelik, S.V. Fokin, G.V. Romanenko, V.N. Ikorskii, A.V. Krashilina, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 10512-10521.

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЛАНТАНОИДОВ С 2,2'-ДИПИРИДИЛОМ В МАЛОПОЛЯРНЫХ БИНАРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

Смагин В.П., Зыбина Е.В., Ташкинова Д.В., Фадин И.М.

Алтайский государственный университет, Барнаул, Россия

smaginV@yandex.ru

Исследования комплексообразования в сложных органических растворителях, приготовленных из веществ, занимающих крайние позиции в ряду полярности, различающихся донорными свойствами, могут быть созданы условия направленной сольватации компонентов раствора в результате которой изменяются состав, устойчивость и свойства образующихся комплексных соединений. Данное обстоятельство может быть использовано для расширения функциональности оптически прозрачных полимеров, модифицированных соединениями металлов, в которых комплексные частицы являются центрами ее проявления.

В данном сообщении мы представляем результаты исследования спектральных свойств систем и комплексообразования европия (III) и неодима (III) с 2,2'-дипиридилем (2,2'-Dipy) в сложных системах,

приготовленных на основе четыреххлористого углерода и трихлорметана. Для введения лантаноидов в растворы использованы галогенацетаты металлов. Для увеличения растворимости солей в неполярных растворителях, в них дополнительно вводили полярные органические вещества, например, бутиловый спирт (БС). Область гомогенной совместимости систем  $\text{Ln}(\text{CX}_3\text{COO})_3 - 2,2\text{'-Dipy} - \text{БС} - \text{CCl}_4 (\text{CHCl}_3)$ , где X – F или Cl является достаточно узкой. Для исследования были выбраны составы с минимальным содержанием спирта, которое для различных систем составляло (2 – 3) об. %. Концентрация соли лантаноида в таких составах достигала сантимолярных величин. Исследование проведено спектрофотометрическими методами при различных температурах в диапазоне (269 – 313 К). Образование комплексных соединений зарегистрировано по появлению полосы поглощения в области длин волн 300 нм, интенсивность полосы поглощения комплексного соединения увеличивалась с увеличением в растворе концентрации лантаноида. Интенсивность полосы поглощения несвязанного в комплексное соединение 2,2'-дипиридила при этом уменьшалась. Анализ кривых насыщения оптической плотности показал на сложное протекание процесса комплексообразования, сопровождающееся перестройкой комплексной частицы. При увеличении температуры растворов различия нивелировались. Выявленные особенности связаны с видом соли лантаноида и с температурой растворов. Константы устойчивости комплексных соединений определены методом Бенеша-Гильдебранда. Их величина для составов, содержащих различные соли при различных температурах, изменялась в пределах  $(0,7 - 4,0) \cdot 10^3$  ( $S_T = 0,03$ ). Определенной зависимости величины констант от температуры не выявлено, что связано с узким температурным интервалом, величина которого определяется физическими характеристиками растворителей. Дополнительное введение в системы полярного диметилформамида приводило к разрушению комплексных соединений данного вида, на что указывало уменьшение оптической плотности растворов в области 300 нм при увеличении соотношения ДМФА:Ln(III).

### ГОМО- И ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ МАРГАНЦА: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА

Евстифеев И.С.<sup>1,2</sup>, Кискин М.А.<sup>2</sup>, Богомяков А.С.<sup>3</sup>, Федин М.В.<sup>3</sup>,  
Ефимов Н.Н.<sup>2</sup>, Минин В.В.<sup>2</sup>, Еременко И.Л.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Высший химический колледж РАН, Москва, Россия

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

<sup>3</sup>Международный томографический центр, Новосибирск, Россия  
i.evstifeev@gmail.com

Одним из подходов к получению ферромагнитных систем является получение гетероспиновых, в том числе и гетерометаллических комплексов. Установлено, что в реакции пивалата марганца(II)  $[\text{Mn}(\text{Piv})_2(\text{EtOH})]_n$  и  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в MeCN с последующей перекристаллизацией из бензола происходит образование гексаядерного комплекса  $[\text{Mn}_4\text{Fe}_2(\text{O})_2(\text{Piv})_{10}(\text{MeCN})_3] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  (**1**, Рис. 1). Полученный комплекс **1** является структурным аналогом известных гексаядерных комплексов марганца(II,III)  $\text{Mn}_6(\text{O})_2(\text{O}_2\text{CR})_{10}\text{L}_4$  (R = Ph, Bu<sup>t</sup>, L = THF, Py, EtOH, HPiv). Выделенный комплекс охарактеризован методами элементного анализа, РСА, магнетохимии и ЭПР. Показано, что в гексаядерном кластере **1** реализуются как антиферромагнитные, так и ферромагнитные обменные взаимодействия между парамагнитными центрами.

Также разработаны способы модификации  $[\text{Mn}(\text{Piv})_2(\text{EtOH})]_n$  в реакциях с пиримидином и пиазином. В случае пиримидина в инертной атмосфере происходит образование гексаядерного комплекса  $\text{Mn}^{\text{II}}_6(\text{OH})_2(\text{Piv})_{10}(\text{Pyrim})_4$  (**2**), который представляет собой два «треугольных» фрагмента, сшитых

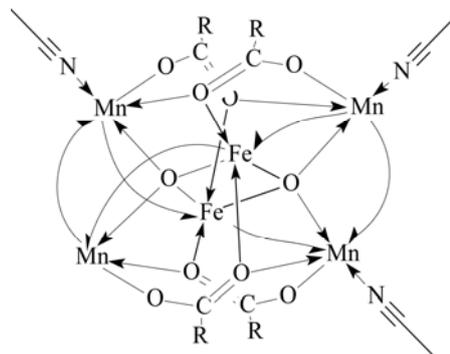


Рис. 1. Структура соединения **1** (R =  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

карбоксилатными мостиками. При окислении соединения **2** кислородом воздуха образуется смешанновалентный 1D-полимер  $[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_4(\mu_4\text{-O})_2(\text{Piv})_{10}(\mu\text{-Pyrimidine})(\text{Pyrimidine})]_n$  (**3**), состоящий из гексаядерных звеньев, имеющих строение сходное со структурой комплекса **1**. Взаимодействием  $[\text{Mn}(\text{Piv})_2(\text{EtOH})]_n$  с пиазином получен 2D-полимер  $[\text{Mn}_4(\text{OH})(\text{Piv})_7(\text{Pyraz})_2 \cdot 2\text{MeCN}]_n$  (**4**). Полученные соединения перспективны для получения полиядерных гетерометаллических систем.

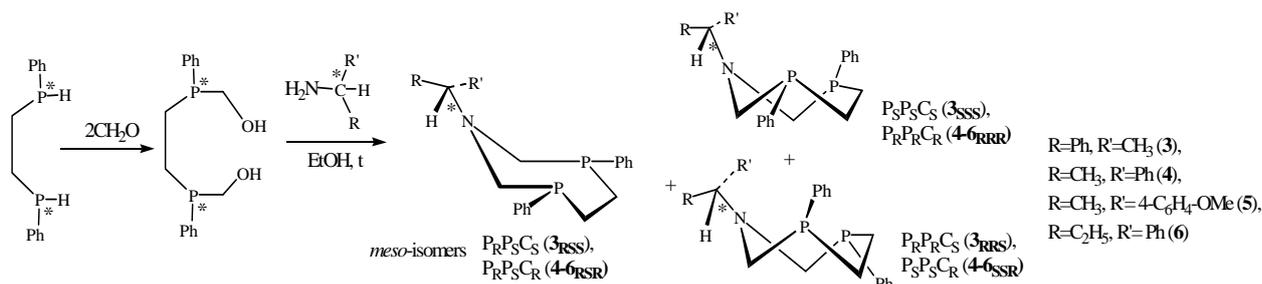
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 10-03-90405), Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (гранты МК-1185.2011.3, НШ-3672.2010.3), Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК-14.740.11.0363) и Российской академия наук.

**NOVEL 1,3,6-AZADIPHOSPHACYCLOHEPTANES WITH CHIRAL SUBSTITUENTS ON NITROGEN ATOM: SYNTHESIS AND COORDINATION PROPERTIES.**

Musina E.L.<sup>1</sup>, Strel'nik I.D.<sup>1</sup>, Karasik A.A.<sup>1</sup>, Dobrynin A.B.<sup>1</sup>, Sinyashin O.G.<sup>1</sup>, Evamarie Hey-Hawkins<sup>2</sup>.  
<sup>1</sup>*A.E.Arbutov Institute of Organic and Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Kazan Scientific Center, Kazan, Russian Federation*

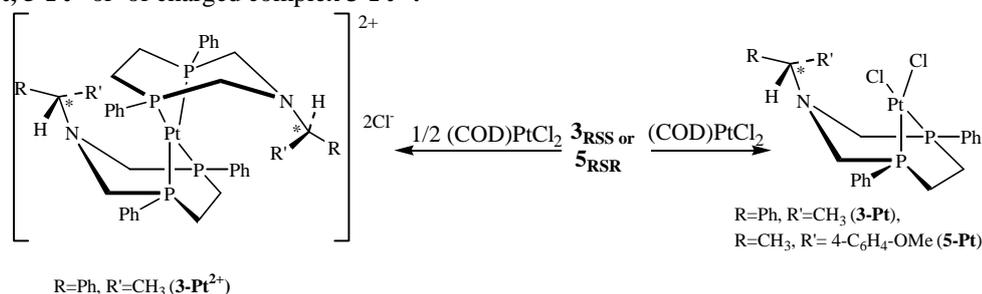
<sup>2</sup>*Institut fuer Anorganische Chemie der Universitaet Leipzig, Johannesallee, Leipzig, Germany  
elli@iopc.ru*

Optically active phosphines play a very important role as the chiral ligands in various metal-catalyzed enantioselective processes. The development of simple and economic pathways to new types of chiral diphosphines remains the actual task. The novel seven-membered cyclic diphosphines, namely 1,3,6-azadiphosphacycloheptanes with chiral exocyclic substituents have been synthesized by the stereoselective Mannich-type condensation with the prevailing formation of meso-stereoisomers.



The X-ray data of meso- **3<sub>RSS</sub>**, **5<sub>RSR</sub>** and rac-stereoisomers **3<sub>RRS</sub>** showed that meso-isomers of 1-aza-3,6-diphosphacycloheptanes have unusual chair conformations whereas isomers with identical configurations of the phosphorus atoms have twist-chair one.

The reactions of meso-isomers **3<sub>RSS</sub>** and **5<sub>RSR</sub>** with Pt(COD)Cl<sub>2</sub> led to the formation either of chelate neutral complexes **3-Pt**, **5-Pt** or of charged complex **3-Pt<sup>2+</sup>**.



Taking into account the higher thermodynamical stability of chelate complexes in comparison with polymer structures with bridging diphosphines ligands we used the complex formation for the separation of diastereoisomers of the cyclic diphosphine **6**. The reaction of the stereoisomeric mixture of **6<sub>RSR</sub>** and **6<sub>SSR</sub>** and **6<sub>RRR</sub>** with Pt(COD)Cl<sub>2</sub> led to the formation of only one desired [L<sub>2</sub>Pt]<sup>2+</sup> · 2Cl<sup>-</sup> similar to **3-Pt<sup>2+</sup>** and unreacted **6<sub>SSR</sub>** and **6<sub>RRR</sub>**.

**Acknowledgment:** This work was supported by RFBR-10-03-00380a and Ministry of Science and Education (state contract 02.740.11.0633)

**КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСИНЫ**

Мирошник Л.В., Коровникова Н.И., Каневская П.В., Дубына А.М., Александров В.В.

*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Харьков, Украина  
coast7@yandex.ru*

Древесина – природный гетерогенный материал сложного химического состава, основными компонентами которого являются целлюлоза, лигнин, гемицеллюлоза. Широкий ассортимент функциональных групп позволяет использовать древесину для химической модификации с целью получения комплексобразующих сорбентов с хорошими эксплуатационными свойствами.

Настоящая работа посвящена разработке способов получения таких материалов и исследованию условий образования на их основе комплексных соединений. В экспериментах применяли древесину хвойной и лиственной пород в виде опилок (фракция ~ 1,5 мм). Из-за разной анатомической структуры (электронная микроскопия) физико-химические характеристики (% С, Н, влажность и т.д.) пород

немного различаются. Ионообменные свойства (полная обменная емкость ПОЕ и обменная емкость – ОЕ ммоль/г) природной древесины очень низкие (0,1-0,15 ммоль/г) из-за наличия в ней прочного лигноуглеводного комплекса (УФ-спектроскопия), блокирующего реакционные свойства групп. Обработкой древесины водными растворами кислот, гидроксиламина, солями молибдена, аммиаком меди (II) была достигнута делигнификация образцов с последующим превращением их реакционных центров в группы заданного типа. Таким образом были получены образцы комплексообразующей древесины с карбоксильными, амидными, гидроксамовыми группами, анионными центрами типа  $\text{HMoO}^-_{13}$  или  $\text{H}_2\text{MoO}^-_4$ , а также закомплексованными формами, представляющими собой смешаннолигандные комплексы меди (II). Эти сорбенты имеют высокие значения ПОЕ и ОЕ – 2,0-3,0 и 0,8-0,9 ммоль/г соответственно. Идентификацию групп проводили методами ИК-, УФ-спектроскопии, pH-метрии, а также с помощью констант диссоциации ( $\text{pK}_0$ ). Модифицированная древесина вступает во взаимодействие с водными растворами солей меди (II) (хлориды, нитраты). Степень закомплексованности образцов зависит от pH среды. В слабокислых средах комплексообразование происходит с участием гидроксамовых и  $\text{H}_2\text{MoO}^-_4$  групп. В щелочной – при контакте с раствором аммиака меди (II) – с гидроксамовыми группами. При этом образуются устойчивые комплексы, в координационные центры которых входят также молекулы аммиака. Такие образцы древесины не поддаются регенерации 0,1 н растворами кислот и щелочей.

Устойчивость комплексных форм древесины к регенерации предполагает способность к участию в процессах лигандной сорбции. Аминокислоты вступают во взаимодействие в диапазоне pH 3,5-6,5 и 8,5-11,2. В этих областях pH коэффициенты распределения глицина, аланина, фенилаланина между древесиной и раствором максимальны и зависят от электростатических, гидрофобных взаимодействий, водородных связей, а также соотношения комплексных форм и свободных реакционных групп древесины, концентрации цвиттер-ионных форм аминокислот. Установлено, что процесс лигандной сорбции с участием незакомплексованных форм модифицированной древесины происходит вследствие образования полиэлектролитных комплексов между ее функциональными группами и аминокислотами и определяется кислотно-основными свойствами групп и реагентов.

### СИНТЕЗ $\alpha$ -ДИИМИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 9,10-ФЕНАНТРЕНХИНОНА И КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

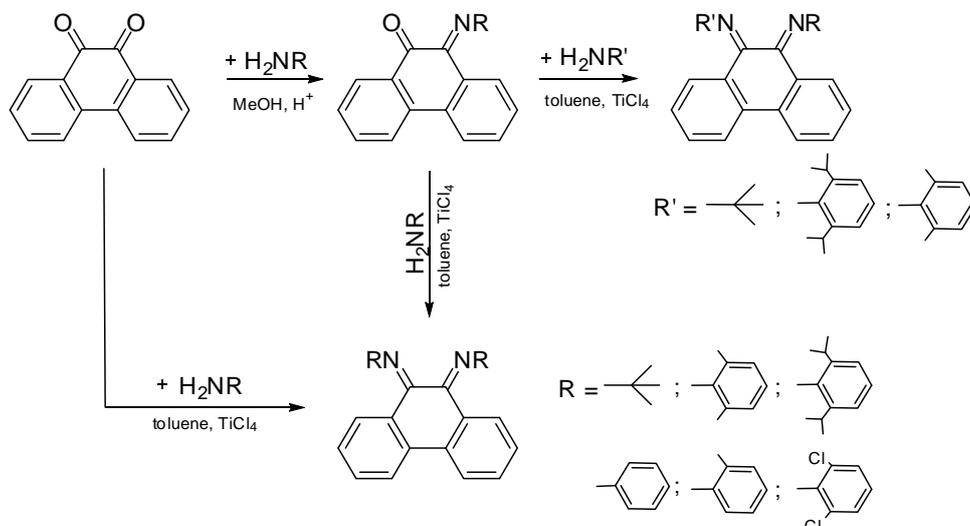
Кочерова Т.Н., Дружков Н.О., Черкасов В.К.

Учреждение Российской академии наук

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

E-mail: tanya@iomc.ras.ru

Разработана оригинальная методика синтеза  $\alpha$ -дииминовых производных на основе 9,10-фенантренина – перспективных лигандов в молекулярном дизайне новых координационных соединений. Изменение условий проведения реакции позволяет варьировать природу заместителя при атоме азота и получать симметричные и несимметричные производные:



На примере симметричного  $N,N'$ -(фенантрен-9,10-диилиден)бис(2,6-диметиланилина) были исследованы координационные возможности  $\alpha$ -дииминов. В комплексе с дихлоридом германия он выступает в качестве валентно связанного лиганда, а в комплексах никеля – нейтрального. Методом

ЭПР в растворе были изучены реакции одноэлектронного восстановления  $\alpha$ -дииминов металлическим калием.

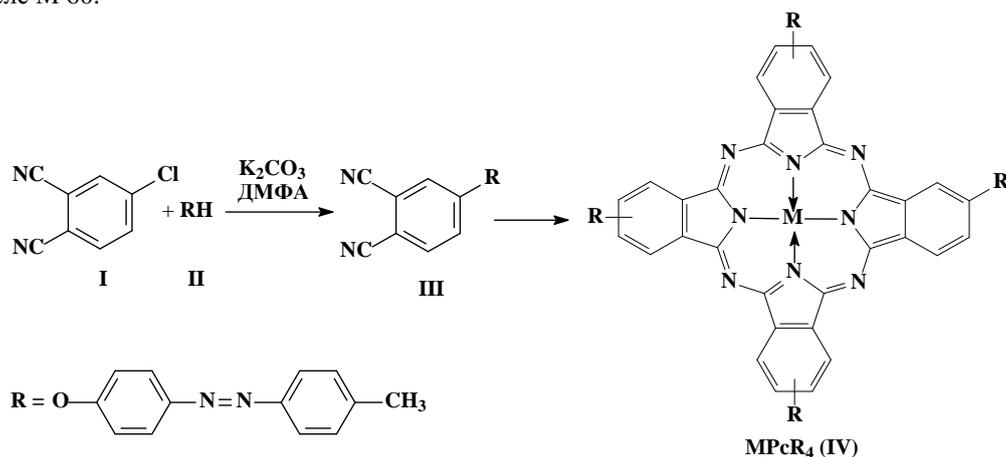
Научно-исследовательская работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы (Гос. контракт №П839 от 25.05.2010), а также при финансовой поддержке РФФИ (грант-10-03-00788) и Совета по грантам Президента Российской Федерации (НШ-7065.2010.3, МК-474.2011.3).

### ФТАЛОЦИАНИН И ЕГО МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ, СОДЕРЖАЩИЕ В СОСТАВЕ ЗАМЕСТИТЕЛЯ АЗОХРОМОФОР

Тихомирова Т.В., Бадаукайте Р.А., Кулинич В.П., Шапошников Г.П.  
НИИ МГЦ Ивановского государственного химико-технологического университета. Россия. 153460, г. Иваново, пр. Ф.Энгельса, 7.  
e-mail: [toc@isuct.ru](mailto:toc@isuct.ru)

Химическое связывание фталоцианина и его металлокомплексов с азохромофорами представляет интерес, как в теоретическом, так и в прикладном аспекте.

Настоящее сообщение посвящено синтезу и исследованию тетра-4-[4'-(4''-метилфенилазо)феноксифталоцианина (IVа) и его комплексов с медью (IVб), кобальтом (IVв), никелем (IVг) и цинком (IVд). Исходное соединение для синтеза указанных фталоцианинов получено взаимодействием 4-хлорфталонитрила (I) с 4-(4'-метилфенилазо)фенолом (II) в среде ДМФА и присутствии поташа. Синтез фталоцианина (IVа) осуществляли нагреванием нитрила (III) с поташом при температуре 185-190°C и последующей деметаллизацией  $K_2PcR_4$ , а металлокомплексы (IVб-д) получали из нитрила (III) и хлоридов меди, кобальта, никеля, цинка при 190 °С. Фталоцианины (IVа-д) очищены переосаждением из концентрированной серной кислоты и последующей колоночной хроматографией на силикагеле М 60.



M = 2H(a), Cu (б), Co (в), Ni (г), Zn (д)

Нитрил (III) и полученный на его основе фталоцианины (IVа-д) идентифицированы с привлечением данных элементного анализа, ИК и электронной спектроскопии.

Установлено, что синтезированные фталоцианины (IVа-д) обладают растворимостью в органических растворителях (ДМСО, ДМФА, хлороформе). Показано влияние природы металлокомплексобразователя, растворителя, а также азохромофора на электроно-оптические свойства. Характер длинноволновых полос поглощения в электронных спектрах фталоцианинов (IVа-д) в хлороформе и ДМФА позволяет предположить, что комплекс цинка (IVд) находится преимущественно в мономерной форме, а фталоцианины (IVб-г) ассоциированы в растворах.

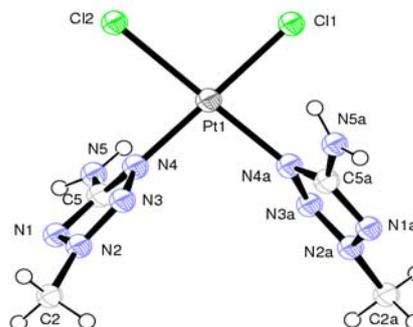
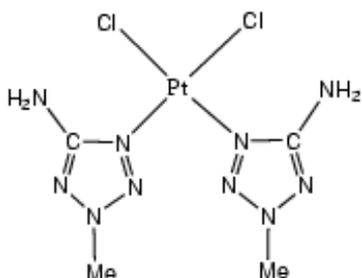
### КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА *цис*-ИЗОМЕРА КОМПЛЕКСА $PtCl_2L_2$ (L = 2-МЕТИЛ-2Н-ТЕТРАЗОЛ-5-АМИН)

Ивашкевич Л.С., Серебрянская Т.В., Ляхов А.С., Гапоник П.Н.  
НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь  
[serebryanskaya.t@gmail.com](mailto:serebryanskaya.t@gmail.com)

Комплексы платины(II) с плоскими гетероциклическими аминами являются перспективными соединениями для создания противоопухолевых средств. Эти лиганды, создавая стерические затруднения для нуклеофильной атаки, снижают скорость реакций замещения и гидролиза, что

уменьшает токсичность комплексов и расширяет спектр их действия [1]. К настоящему времени синтезированы и изучены комплексы платины(II) с производными пиридина, имидазола, пиразола, хинолина и изохинолина. Исследования тетразолсодержащих аналогов активизировались лишь в последние годы [2].

Настоящая работа посвящена изучению структуры комплекса хлорида платины(II) с 2-метил-2H-тетразол-5-амином. Ввиду проблемы получения монокристаллов, рентгеноструктурный анализ комплекса проведен на поликристаллическом образце. Структура решена прямыми методами и уточнена МНК в изотропном приближении.



Установлено, что соединение кристаллизуется в ромбической сингонии (пр. гр.  $P2_12_12_1$ , параметры элементарной ячейки  $a = 12.6175(2)$ ,  $b = 11.9320(2)$ ,  $c = 8.3747(1)$  Å,  $Z = 4$ ) и является молекулярным комплексом. Комплексная молекула представляет собой *цис*-изомер. Она не имеет кристаллографической симметрии, однако ее внутренняя симметрия близка к  $C_2$ . Обе молекулы лиганда координированы атомами  $N^4$  тетразольного цикла. Плоскости двух тетразольных циклов в молекуле составляют с плоскостью  $PtCl_2N^4_2$  диэдральные углы, близкие к  $90^\circ$ , что обусловлено стерическими затруднениями.

В кристаллической структуре комплекса, атомы водорода 5-аминогрупп вовлечены в водородные связи  $N-H \cdots Cl$ , формируя трехмерный каркас.

Изученный комплекс представляет собой первый структурно охарактеризованный тетразолсодержащий аналог цисплатина.

1. A.C.G. Hotze, Y. Chen, T.W. Hambley, S. Parsons, N.A. Kratochwil, J.A. Parkinson, V.P. Munk, P.J. Sadler. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2002, 1035–1039.
2. S.V. Voitekhovich, T.V. Serebryanskaya, A.S. Lyakhov, P.N. Gaponik, O.A. Ivashkevich. *Polyhedron*, 2009, **28**, 3614–3620.

## СОСТАВ И СТРОЕНИЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРОКСИКАРБОКСИЛАТОВ И АЗОТСОДЕРЖАЩИХ КАРБОКСИЛАТОВ МЕДИ(II) С ТИОСЕМИКАРБАЗИДОМ

Кокшарова Т.В.<sup>1</sup>, Анцышкина А.С.<sup>2</sup>, Садиков Г.Г.<sup>2</sup>, Сергиенко В.С.<sup>2</sup>, Курандо С.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Одесский национальный университет имени И.И.Мечникова, Одесса, Украина

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия  
koksharova@farlep.net

Изучено взаимодействие с тиосемикарбазидом (HL) ряда гидроксикарбоксилатов и азотсодержащих карбоксилатов меди(II). В качестве карбоксилат-анионов исследованы анионы салициловой ( $H_2Sal$ ), сульфосалициловой ( $H_2SSal$ ), никотиновой (HNic), изоникотиновой (HisoNic), 5,5-диэтилбарбитуровой (HBarb) и цистеиновой (HCys) кислот, глицина (HGly) и глицилглицина ( $H_2GG$ ). Выделенные координационные соединения идентифицированы и охарактеризованы элементным и термогравиметрическим анализами, методами ИК и электронной спектроскопии, для трех комплексов проведено исследование методом РСА. Установлено, что состав, строение и свойства образующихся продуктов в заметной степени зависят от аниона взятого карбоксилата. В случае салицилата меди(II) реализуется соединение состава  $[Cu(HL)_2](HSal)_2$ , для сульфосалицилата -  $[Cu(HL)_2](H_2SSal)_2$ . Глицинат меди(II) с тиосемикарбазидом образует комплекс  $CuL(Gly)$ , где координационная сфера формируется одной депротонированной молекулой тиосемикарбазида и одним глицинат-анионом, а глицилглицинат –  $CuL(HL)(HGG)$ , в котором внутренняя сфера комплекса содержит наряду с монодепротонированным глицилглицином одновременно и молекулярную, и депротонированную формы тиосемикарбазида. Никотинат и изоникотинат меди(II) с тиосемикарбазидом дают соединения  $CuOHL(HNic)$  и  $CuOHL(HisoNic)$ , т.е. происходит передача протона от тиосемикарбазида к анионам никотиновой и

изоникотиновой кислот с превращением последних в молекулы, координированные к металлу через пиридиновый атом азота. Взаимодействие с тиосемикарбазидом 5,5-диэтилбарбитурата меди(II) приводит к продукту состава  $\text{CuL}_2\cdot\text{HBarb}$ , представляющему собой решеточный аддукт, в котором кристалл свободной 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты адсорбирует аморфный  $\text{CuL}_2$ , причем происходит переход кислоты из тригональной в моноклинную модификацию. При взаимодействии цистеината меди(II) с тиосемикарбазидом в воде образуется комплекс роданида меди(II) с тиосемикарбазидом состава  $\text{Cu}(\text{HL})_2(\text{SCN})_2$ . Здесь имеет место случай необычного катализируемого ионами меди гидролитического расщепления связи C-N(2) в тиосемикарбазиде, продуктом гидролиза является роданид-ион, координирующийся к иону меди. Методом РСА определена кристаллическая структура соединений  $[\text{Cu}(\text{HL})_2](\text{HSal})_2$  (I),  $[\text{Cu}(\text{HL})_2](\text{H}_2\text{SSal})_2$  (II),  $\text{Cu}(\text{HL})_2(\text{SCN})_2$  (III). В I центросимметричный катион располагается между двумя плоскими анионами, связан с ними водородными связями (BC) с формированием супермолекул состава I, которые с помощью BC объединяются в слои, также связанные между собой BC. В II центросимметричный координационный квадрат катиона дополняется до тетрагональной бипирамиды связями Cu-O 2.810 Å сульфатного фрагмента, формирующими вместе с BC супермолекулу II. Катионы укладываются в слои и чередуются со слоями анионов. В III, структурные единицы объединены BC, электростатическим и π-π стэкинг взаимодействиями и образуют нейтральную супермолекулу. Структурообразующую роль играет анион (SCN)<sup>-</sup>, который участвует во всех межмолекулярных взаимодействиях и в координации атома меди атомами N и S Cu-S=3.015 Å.

### ОКИСЛЕНИЕ ТИОЛАТНЫХ ГРУПП ГЛУТАТИОНА И АЦЕТИЛЦИСТЕИНА, КАТАЛИЗИРУЕМОЕ КОМПЛЕКСАМИ ПАЛЛАДИЯ И МЕДИ: ОТНОСИТЕЛЬНАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ И ПРЕДПОЛАГАЕМЫЕ МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ

Степанова М.А., Еремин А.В., Кочура Д.М., Панина Н.С., Беляев А.Н.  
Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия  
anbelyaev@gmail.com

Одним из наиболее важных свойств тиольных групп серосодержащих белков или пептидов является их окисление с образованием дисульфидных сшивок. При этом нарушение баланса между восстановленной (-SH) и окисленной (-SS-) формами в составе цистеинов эволюционно-консервативных доменов белков в биологических средах организма млекопитающих (т.н. тиол-дисульфидный статус) сопряжено с различными острыми и хроническими заболеваниями. Регулятором этого процесса служит трипептид: γ-глутамилцистеинилглицин – глутатион (GSH), содержащийся в клетке в концентрации ~5 мМ. Однако реакции с его участием достаточно медленны и катализируются ферментами, в том числе и металлосодержащими, моделями которых могут служить координационные соединения.

В данной работе рассмотрено влияние би- и полиядерных тиолатмостиковых комплексов палладия(II) [1] и меди(I) [2, 3], образующихся в растворах GSH и N-ацетил-L-цистеина и их совместное действие на реакцию селективного гомогенного окисления тиолатных групп субстрата (RSH) пероксидом водорода. Оценку эффективности каталитического действия тиолатмостиковых комплексов палладия и меди на процесс окисления тиолов устанавливали по скорости накопления дисульфидных форм, определяемых методом ВЭЖХ в условиях реакции псевдопервого порядка при сопоставлении с *cis*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], активность которого принимали за условный ноль. Относительная каталитическая эффективность комплексов увеличивается в ряду: Pd ≤ (Pd-Cu) << Cu.

На основе результатов квантово-химических расчетов, выполненных методом DFT в B3LYP в полноэлектронном базисе 6-31G\*\*, предложены возможные механизмы реакций, как для комплексов меди и палладия, так и для смешанного Cu-Pd катализатора.

Расчеты показали, что в каталитических системах на основе биядерного металлического остова палладия(II) (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pd(μ-SR)<sub>2</sub>Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в водных растворах в присутствии ионов меди(II) будет происходить формирование промежуточного смешанного Cu-Pd биметаллического центра (активированного комплекса), диспропорционирующего на тиольный комплекс меди(I) и смешанновалентный биядерный комплекс палладия(II, IV) (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pd<sup>II</sup>(μ-SR)<sub>2</sub>Pd<sup>IV</sup>(OH)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> с тиольным лигандом и гидроксогруппами.

1. А.В. Еремин, Д.Д. Ваулина, М.А. Степанова и др. *ЖОХ*, 2011, **81**, 194-200.
2. A. Rigo, A. Corazza, M. Luisa di Paolo et al. *J.Inorg.Biochem.*, 2004, **98**, 1495-1501.
3. M.J. Pena, I. Alarcon, V. Lopez. *Electrochimica Acta*, 1990, **35**, 47-53.

## ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И СТРОЕНИЕ СТЕКОЛ В ИОННЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ КАПРИЛАТА КОБАЛЬТА

Токменко И.И., Мирная Т.А., Яремчук Г.Г.

*Институт общей и неорганической химии им. В. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина.  
Tokmenko.Inna@mail.ru*

Каприлаты металлов являются представителями нетрадиционного класса ионных жидких кристаллов – ионных металломезогенов, которые обладают ценными оптическими, нелинейно-оптическими и электрофизическими свойствами [1, 2].

В настоящей работе получены стекла с жидкокристаллическим упорядочением в бинарных системах каприлата кобальта с каприлатами одновалентных металлов (лития, натрия и калия) и каприлатами двухвалентных металлов (цинка, кадмия и свинца).

Используя метод позитронной аннигиляционной спектроскопии и малоуглового рентгеновского рассеивания показано, что структура мезоморфных стекол бинарных систем каприлата кобальта с каприлатами двухвалентных металлов имеет больший свободный объем, чем стекла с каприлатами одновалентных металлов.

Показано, что имеются значительные различия в оптических свойствах этих систем. Так, используя метод электронной спектроскопии установлено, что оптическая плотность мезоморфных стекол бинарных систем каприлата кобальта с каприлатами двухвалентных металлов уменьшается при уменьшении в системе концентрации ионов Co (II). Путем разделения электронных спектров поглощения на Гауссовы компоненты установлено, что в индивидуальном каприлате кобальта и его смесях с каприлатами двухвалентных металлов существуют две координационные формы ионов Co(II): тетраэдрическая и октаэдрическая. Причем при увеличении концентрации ионов двухвалентного металла (цинка, кадмия, свинца) количество тетраэдрических комплексов ионов Co(II) уменьшается относительно количества октаэдрических комплексов.

В мезоморфных стеклах каприлата кобальта с каприлатами одновалентных металлов при частичной замене ионов Co (II) (до 50 мол.%) на ионы одновалентных металлов происходит увеличение их оптической плотности. Показано, что в данном случае возможно сосуществование трех координационных форм Co (II): тетраэдрической, октаэдрической и додекаэдрической. При увеличении концентрации ионов одновалентных металлов (лития, натрия и калия) в изученных стеклах количество тетраэдрических и додекаэдрических комплексов ионов Co(II) увеличивается относительно количества октаэдрических комплексов.

1. T. Mirnaya, S. Volkov. *Green industrial appl. of ionic liquids. NATO Sci.Series II, Kluwer publ.*, 2002, 439-456.
2. I.I. Tokmenko, T.A. Mirnaya, G.G. Yaremchuk. *Functional Materials*. 2010, **17**, №4, 460-464.

## ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ ГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА НА МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ СОЛЯХ $K_2PtCl_6$ , $K_2PtCl_4$ И $K_2PdCl_4$

Хазипов О.В.<sup>1</sup>, Краснякова Т.В.<sup>2,3</sup>, Жихарев И.В.<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> *Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко НАНУ, Донецк, Украина*

<sup>2</sup> *Филиал Донецкого физико-технического института им. А.А.Галкина НАНУ при Луганском национальном университете им. Т.Шевченко, Луганск, Украина*

<sup>3</sup> *Луганский национальный университет им. Т.Шевченко, Луганск, Украина*

Отсутствие общей теории гетерогенного катализа существенно ограничивает возможности прогнозирования каталитических свойств твердых тел и, соответственно, целенаправленного управления ими. Одной из причин такого положения является то обстоятельство, что равновесная концентрация активных центров катализаторов зачастую мала, что крайне затрудняет их идентификацию. Механохимическая обработка твердых тел позволяет генерировать дефекты кристаллической решетки – активные центры гетерогенных катализаторов – в сверхравновесных количествах, что существенно облегчает задачу их идентификации и расширяет возможности управления каталитическими свойствами твердых тел.

В качестве модельной реакции мы выбрали каталитическое гидрохлорирование ацетилен на предварительно механоактивированных в атмосфере ацетилен мелаллокомплексных солях платиновой группы:  $K_2PtCl_6$ ,  $K_2PtCl_4$  и  $K_2PdCl_4$  (соответственно, I, II и III). Во всех трех системах предварительная механообработка катализаторов ведет к накоплению на поверхности одинаковых по своей природе

активных состояний – металлокомплексов с координационной вакансией, способных  $\pi$ -координировать ацетилен. Молекула хлористого водорода принимает участие в двух стадиях каталитической реакции – хлорметаллировании  $\pi$ -координированного ацетилена и протодеметаллировании образовавшегося  $\sigma$ -хлорвинильного производного соответствующего металла [1-3]. Прямым доказательством участия молекулы HCl в двух стадиях является обнаруженное нами существенное различие в значениях кинетического изотопного эффекта (КIE), полученного непосредственно из кинетики каталитической реакции (КIE=1.6 (I); 3.7 (II) и 2.8 (III)) и по соотношению выходов соответствующих изотопомеров винилхлорида (2.3 (I, II) и 6.8 (III)).

Равенство в пределах экспериментальных ошибок изотопных эффектов стадии протодеметаллирования для систем с  $K_2PtCl_6$  и  $K_2PtCl_4$  согласуется с участием в этой стадии одинакового интермедиата –  $\sigma$ -хлорвинильного производного платины(II). Существенное различие значений изотопного эффекта стадии протолиза для платиновых (2.3) и палладиевой (6.8) систем свидетельствует о различных механизмах. Протодепалладирование осуществляется в соответствии с механизмом электрофильного замещения с линейным переходным состоянием. Протодеплатинирование включает окислительное присоединение HCl к указанному интермедиату с образованием винилгидридного производного Pt(IV) и восстановительное элиминирование винилхлорида.

1. *Mitchenko S.A., Khomutov E.V., Shubin A.A., Shul'ga Yu.M.* // J. Mol. Catal. A: Chemical, 2004, V.212, P.345.
2. *Mitchenko S.A., Krasnyakova T.V., Mitchenko R.S., Korduban A.N.* // J. Mol. Catal. A: Chemical. - 2007. V.275. P.101.
3. *Митченко С.А., Краснякова Т.В., Жихарев И.В.* // Теорет. и эксперим. Химия. – 2008. Т.44. № 5. С.306.

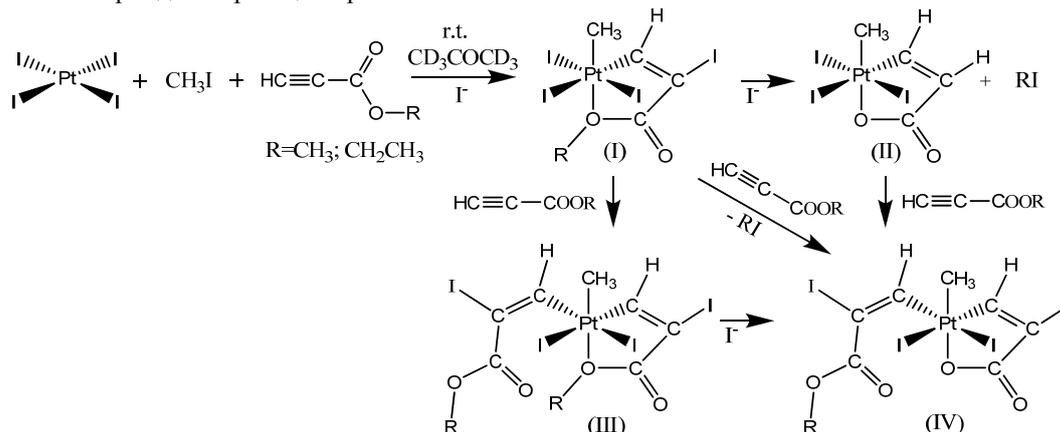
### АЛКИЛ-ВИНИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АЦИДОКОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(IV): СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

Хазипов О.В., Митченко С.А.

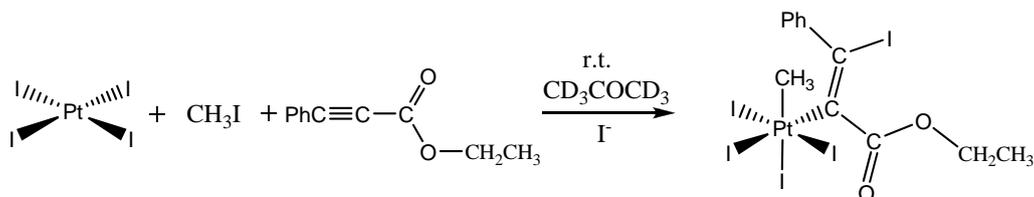
Институт физико-органической химии и углекислоты НАН Украины, Донецк, Украина  
hazipov@bk.ru

Реакции C-C сочетания на фосфиновых комплексах палладия широко используются в тонком органическом синтезе [1]. Относительная стабильность связи Pt-C и наличие магнитного изотопа  $^{195}Pt$  делают платину удобной моделью для исследования методами ЯМР промежуточных соединений в реакциях кросс-сочетания [2,3].

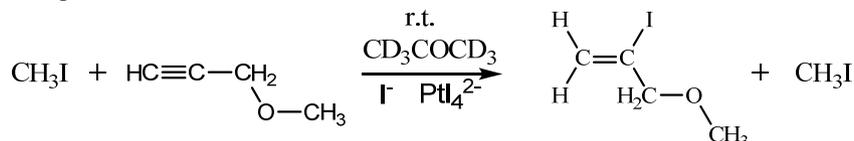
Мы нашли, что иодиды  $Pt^{II}$  путем иодплатинирования  $C\equiv C$  связи алкина и окислительного присоединения метилиодида способны давать смешанные алкил-винильные производные металла – ключевые интермедиаты реакций кросс-сочетания.



Использование метил- или этил- пропиолата приводит к образованию комплекса (I), а дальнейший разрыв связи O-R к образованию металлоцикла (II). Избыток метилпропиолата по отношению к платине дает алкил-дивинильные комплексы (III, IV). Более замещенный этилфенилпропиолат с платиной образует продукт иодплатинирования тройной связи с противоположной региоселективностью.



В отличие от алкинов, имеющих электронакцепторные заместители, алкины с электронодонорными заместителями не дают алкил-винильные комплексы в этих условиях. При этом имеет место образование продукта гидроиодирования алкина.



Доказательство строения всех продуктов сделано с помощью одномерных  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{195}\text{Pt}$  и двумерных COSY, HMBC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ , HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ , HMQC  $^1\text{H}$ - $^{195}\text{Pt}$  методик ЯМР.

1. F. Diedreich, P.J. Stang; Metal-catalyzed cross-coupling reactions, Wiley-WCH, 1998
2. P.A. Belyakov, V.I. Kadentsev, A.O. Chizhov, N.G. Kolotyrykina, A.S. Shashkov, V.P. Ananikov, *Mendeleev Commun.*, 2010, **20**, 125-131.
3. Brett M. Still, P. G. Anil Kumar, William S. Prive; *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 665–686.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК N, O-ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Tb, Eu, Sc ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Петров Б.И.<sup>1</sup>, Лазарев Н.М.<sup>2</sup>, Бессонова Ю.А.<sup>1</sup>, Абакумов Г.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия.

<sup>2</sup> Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия.  
bip@iomc.ras.ru

Комплексы редкоземельных металлов являются перспективными материалами для применения их в электролюминесцентных устройствах. В работе исследованы термодинамические свойства новых стабильных комплексов тербия, европия и скандия, содержащие гетероциклические 2-(1,3бензотиазол-2-ил) ( $\text{M}(\text{SON})_3$ ), 2-(1,3бензоксазол-2-ил) ( $\text{M}(\text{OON})_3$ ), 2-(1,3бензоимидазол-2-ил) ( $\text{M}(\text{NON})_3$ ) фенолятные лиганды [1]

Для получения плёнок MOCVD – способом в OLED устройствах были изучены термические свойства и состав паровой фазы с помощью масс-спектрометрии комплексов  $\text{M}(\text{SON})_3$ , где  $\text{M} = \text{Tb}(\text{I}), \text{Eu}(\text{II}), \text{Sc}(\text{III})$ ;  $\text{M}(\text{OON})_3$ , где  $\text{M} = \text{Tb}(\text{IV}), \text{Eu}(\text{V})$  и  $\text{M}(\text{NON})_3$ , где  $\text{M} = \text{Tb}(\text{VI}), \text{Eu}(\text{VI}), \text{Sc}(\text{VIII})$ .

Исследованы фазовые переходы I – VIII в интервале температур 30 – 550 °С. Соединения I – V претерпевали фазовые превращения – плавление, а у соединений VI – VIII при температурах свыше 450 °С скорее всего происходит необратимый процесс -разложение. По данным ДСК рассчитаны термодинамические параметры плавления.

Приводятся данные ТГА.

Следует отметить, что исследуемые соединения обладают низкими значениями давления пара. Оценку летучести комплексов изучали эффузионным методом Кнудсена. Для соединений III и IV получены температурные зависимости насыщенного пара (уравнение  $\lg [p (\text{мм.рт.ст.})] = A-B/T$ ) в интервалах 305-360 °С и 155-175 °С соответственно.

Из анализа полученных масс-спектров для комплексов I-VIII установлено, что ассоциации молекул при парообразовании не происходит и, поэтому, расчёт давлений пара проведён для процессов сублимации в мономерный пар.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН №18.

1. Katkova M.A., Balashova T.V., Il'ichev V.A., Konev A.N., Isachenkov N.A., Fukin G.K., Ketkov S.Yu., Bochkarev M.N. // *Inorg. Chem.*, 2010, **Vol. 49**, 5094-5106.

## ИССЛЕДОВАНИЕ НЕСИММЕТРИЧНЫХ ТРАНС-ДИХЛОРОДИАМИННЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II)

Старков А.К., Кирик С.Д., Кожуховская Г.А.

*Учреждение Российской академии наук Институт химии и химической технологии*

*Сибирского отделения РАН, Красноярск, Россия*

*kaz@icct.ru*

Платиновые комплексы транс-конфигурации по-прежнему представляют большой интерес в продолжающихся исследованиях новых противоопухолевых лекарств, способных преодолевать существенные ограничения цис-платины, в частности её токсичность.

Первоначально предполагалось, что поскольку транс-изомер цис-платины не активен, то и все комплексные соединения транс-конфигурации будут также не активны, как антиопухолевые агенты. В настоящее время обнаружено, что замещение лиганда  $\text{NH}_3$  на некоторые алифатические амины дает соли транс-[Pt(L)(L')Cl<sub>2</sub>], где L и L' амины, обладающие противоопухолевой активностью, как и цис-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. Предполагается, что противоопухолевая активность комплексных соединений транс-конфигурации может возрасти за счет больших лигандов, которые могут уменьшать скорость замещения хлоридных лигандов. Поэтому проблема физико-химического изучения основ их получения ориентирована на повышение качества комплексов и выдвигает синтез и идентификацию комплексных соединений транс-конфигурации на новый уровень.

Разработаны новые способы синтеза транс-[Pt(L)(L')Cl<sub>2</sub>], где L и L'  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ ,  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ , позволяющие повысить чистоту и выход основных продуктов.

Для доказательства индивидуальности и строения комплексных соединений транс-[Pt(L)(L')Cl<sub>2</sub>], где L и L'  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ ,  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$  использовали методы элементного анализа РФА, ИК-спектроскопии, УФ-спектрофотометрии и термогравиметрии.

Изучена растворимость этих соединений при температуре  $t = 20^\circ\text{C}$  в 0,5 М растворе KCl.

Для транс-[Pt(CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)( $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ )Cl<sub>2</sub>] растворимость составляет  $5,30 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Для транс-[Pt(CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>] –  $5,48 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Для транс-[Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)( $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ )Cl<sub>2</sub>] –  $7,38 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

Впервые получены УФ-спектры для этих соединений.

Термогравиметрическое исследование показало, что разложение идет до металлической платины и начало разложения для транс-[Pt(CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)( $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ )Cl<sub>2</sub>] равно  $189,8^\circ\text{C}$ , для транс-[Pt(CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>]  $222,5^\circ\text{C}$  и для транс-[Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)( $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ )Cl<sub>2</sub>]  $197,7^\circ\text{C}$ .

Разработанные новые способы получения комплексных соединений транс-конфигурации позволили повысить чистоту и выход основных продуктов, а их физико-химическое исследование дает возможность контролировать индивидуальность, что необходимо при использовании этих комплексов в качестве субстанции при получении из них лекарственных средств.

## ПРЯМОЙ СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С ОКСИМАМ И АМИНОКИСЛОТАМИ В ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

Огородникова Н.П., Каламбетова Л.С., Тёшина А.В., Рябухин Ю.И.

*Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия*

*general\_chemistry@astu.org*

Среди различных способов получения координационных соединений особое место занимает прямой метод синтеза, основанный на непосредственном взаимодействии металлов с органическими соединениями.

Медь, несмотря на известную трудность окисления, достаточно эффективно реагирует в среде ацетонитрила, диметилформаида, диметилсульфоксида, анизолла, фенетолла и других растворителей с органическими оксимами и глицином, способными образовывать внутриклеточные соединения. При одночасовом кипячении стехиометрических количеств порошкообразной меди с салицилальдоксимом,  $\alpha$ -бензоиноксимом или глицином в избытке растворителя образуются с выходом 40-90 % салицилальдоксимат,  $\alpha$ -бензоиноксимат и глицинат меди(II), состав и строение которых подтверждены методами элементного анализа, магнитных моментов, ИК и УФ-спектроскопии.

При исследовании модельной системы медь – органический растворитель – ацетофеноноксим, не способной к образованию металлохелатов, отмечено незначительное химическое растворение меди и образование с выходом соответственно 65 и 70 % бензойной кислоты и бензонитрила. Образование этих веществ указывает на бекмановскую перегруппировку ацетофеноноксима, проходящую в условиях окислительно-восстановительного процесса по радикальному механизму [1]. Введение в указанную

систему глицина как хелатирующего агента, приводит к образованию кроме бензойной кислоты и бензонитрила глицината меди. Причём выход этого комплекса в диметилформамиде более, чем в четыре раза выше в сравнении с реакцией, протекающей в отсутствие ацетофеноноксима. Это позволяет предполагать, что введение в систему медь – аминокислота оксимов будет способствовать эффективному переводу меди в окисленное состояние, очевидно, за счёт образования и участия в реакции комплекса с кислородом супероксидного типа.

1. Г.Н. Дорофеенко, Ю.И. Рябухин. *ЖОХ*, 1978, **48**, 1668.

## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ МЕТАЛЛОХЕЛАТОВ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ И АРОМАТИЧЕСКИХ АЗОСОЕДИНЕНИЙ С ФОТОАКТИВНОЙ АЗОГРУППОЙ

Бурлов А.С.<sup>1</sup>, Машенко С.А.<sup>1</sup>, Анцышкіна А.С.<sup>2</sup>, Садиков Г.Г.<sup>2</sup>, Сергиенко В.С.<sup>2</sup>, Ураев А.И.<sup>1</sup>,  
Коршунова Е.В.<sup>1</sup>, Власенко В.Г.<sup>3</sup>, Зубавичус Я.В.<sup>4</sup>, Гарновский Д.А.<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону

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

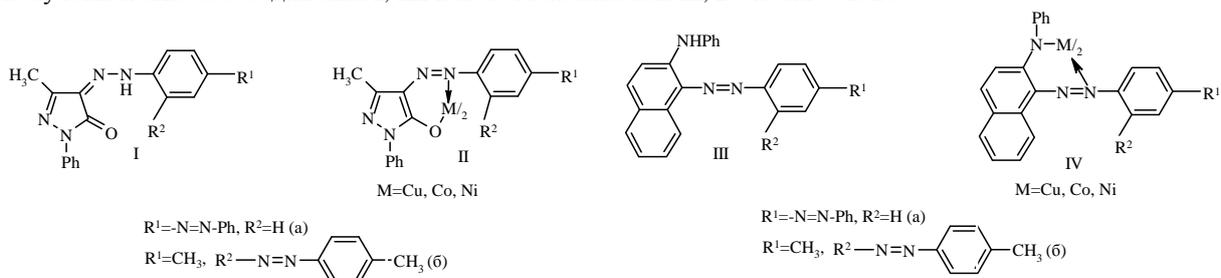
<sup>3</sup>Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону

<sup>4</sup>РНИЦ Курчатовский институт, г. Москва

<sup>5</sup>Южный научный центр Российской Академии наук, г. Ростов-на-Дону

Россия, 344090, Ростов-на-Дону, пр. Стачки 194/2; e-mail: [anatoly.burlov@yandex.ru](mailto:anatoly.burlov@yandex.ru)

В продолжение исследований потенциально фотохромных магнитоактивных металлокомплексов получены новые азосоединения **I**, **III** и металлокомплексы **II**, **IV** на их основе:



Строение азосоединений **I**, **II** изучено методами <sup>1</sup>H ЯМР- и ИК- спектроскопии. Для азосоединения **III** (б) выполнен РСА (рис.1). Образование хелатов **II**, **IV** установлено методом ИК- и EXAFS- спектроскопии. Все комплексы парамагнитны. Значения  $\mu_{эф.}$ =1.72–2.09 для медных, 3.12–3.35 для никелевых и 4.12-4.38 МБ для кобальтовых комплексов, соответственно. Структура хелата **II** (б) (M=Co) доказана методом РСА (рис. 2). Комплекс имеет октаэдрическое строение с образованием двух пяти- и двух шестичленных металлциклов с дополнительной координацией по атому азота второй азогруппы лиганда

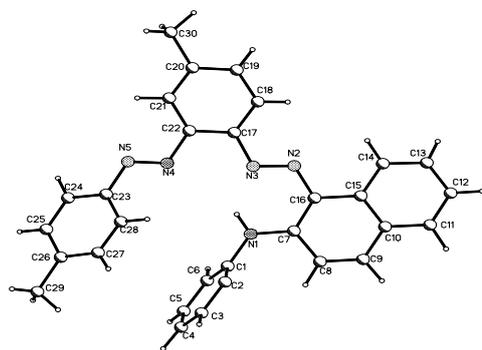


рис.1

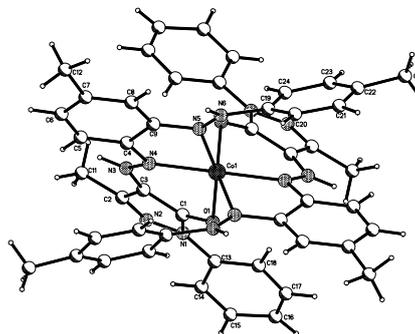


рис.2

Работа выполнена при финансовой поддержке Президента РФ (гранты МК-170.2011.3, НШ – 3233.2010.3), Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-03-00434 а; 11-03-00475 а), гранта Минобрнауки РФ АВЦП РНП ВШ 2.2.1.1/12630.

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МОНОГИДРАТА ДИЦИТРАТОБОРАТА *N,N*-ДИМЕТИЛАНИЛИНИЯ

Звиедре И.И.<sup>1</sup>, Беляков С.В.<sup>2</sup>, Зариня И.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт неорганической химии РТУ, Рига, Латвия

<sup>2</sup>Латвийский институт органического синтеза, Рига, Латвия  
irena@nki.lv

В ходе изучения взаимодействия борной и лимонной кислот [1, 2] впервые синтезирован моногидрат дицитратобората *N,N*-диметиланилиния состава  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}(\text{CH}_3)_2][(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2\text{B}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (I) и расшифрована его кристаллическая структура. Структурные единицы кристалла – комплексный дицитратоборатанион, катион *N,N*-диметиланилиния и молекула кристаллизационной воды. Геометрические параметры комплексного аниона  $[(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2\text{B}]^-$  обычные: В–О(гидр.) (ср.  $1,455 \pm 0,005 \text{ \AA}$ ), В–О(карб., гидр.) (ср.  $1,497 \pm 0,007 \text{ \AA}$ ). В концевых и центральных карбоксильных группах аниона средние длины связей С–ОН (С–О(Н)) и С=О составляют  $1,322 \pm 0,014 \text{ \AA}$ ,  $1,314 \pm 0,008 \text{ \AA}$ ;  $1,210 \pm 0,006 \text{ \AA}$ ,  $1,215 \pm 0,007 \text{ \AA}$ . Длина связей  $\text{C}(sp^3)\text{--O}(\text{гидр.})$   $1,427 \pm 0,002 \text{ \AA}$ . Пространственное положение концевых карбоксильных групп и конформация углеродных цепочек в двух цитрат-лигандах комплексного аниона в I отличается поворотом карбоксильных групп вокруг связей  $\text{C}(sp^2)\text{--C}(sp^3)$ . В катионе *N,N*-диметиланилиния бензольное кольцо плоское, связи  $\text{C}(sp^3)\text{--N}$   $1,494 \pm 0,005 \text{ \AA}$  длиннее связей  $\text{C}(sp^2)\text{--N}$   $1,486(2) \text{ \AA}$ .

В организации кристаллической структуры I значительна роль водородных связей (ВС). Центросимметричные димерные группы комплексных анионов посредством ВС соединены в двоянные цепи, затем – в плотно упакованный слой и наконец – в трехмерный каркас. В комплексно-анионной сетке проходят широкие каналы, в которых размещены органические катионы.

Для выявления влияния роли катионов на структуру и свойства соединений проводится сопоставление данных исследования I с ранее исследованными кристаллическими структурами дицитратоборатов, где –  $\text{LH}^+ [(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2\text{B}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , L =  $\text{NH}_3$  (II),  $(\text{CH}_3)\text{NH}_2$  (III),  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  (IV),  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  (V),  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  (VI),  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  (VII),  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$  (VIII),  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{NH}_2$  (IX); n = 1 (V, IX), 2 (II). Плотность кристаллов I  $1,516(3) \text{ г/см}^3$  сравнима с плотностью слоистых кристаллических структур III ( $1,58 \text{ г/см}^3$ ), II ( $1,55 \text{ г/см}^3$ ), IX ( $1,521 \text{ г/см}^3$ ), IV ( $1,498 \text{ г/см}^3$ ), V ( $1,490 \text{ г/см}^3$ ), VII ( $1,485 \text{ г/см}^3$ ). Структуры дицитратоборатов с цепочечными структурными мотивами имеют менее плотную упаковку: VI –  $1,445 \text{ г/см}^3$ , VIII –  $1,440 \text{ г/см}^3$ . Безводные дицитратобораты термически более устойчивы чем структуры кристаллогидратов.

Кристаллы I триклинные, пр. гр. *P* $\bar{1}$ ,  $a = 9,7017(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 11,0475(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 12,6282(2) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 106,595(2)^\circ$ ,  $\beta = 106,931(1)^\circ$ ,  $\gamma = 103,568(1)^\circ$ ;  $V = 1163,97(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 1,516 \text{ г/см}^3$ .

1. И.И. Звиедре, В.К. Бельский, С.В. Беляков. *Латв. хим. журн.*, 2001, **4**, 358-370.
2. И.И. Звиедре, С.В. Беляков. *Журн. неорган. химии* (в печати).

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Rh(III) С ПУРИНОВЫМИ И ПИРИМИДИНОВЫМИ ОСНОВАНИЯМИ

Малага У.М.<sup>1</sup>, Курасова М.Н.<sup>1</sup>, Тачаев М.В.<sup>2</sup>, Лучкова И.А.<sup>1</sup>, Есина Н.Я.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ГОУ ВПО РУДН, Россия, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6.

<sup>2</sup>ФГОУ ВПО МГУ Природообустройства, 127550, Москва, ул. Прянишникова, 19  
206127@mail.ru

Последние исследования в области координационных соединений платиновых металлов дают возможность предположить наличие биологической активности у комплексных соединений родия (III) с пуриновыми и пиримидиновыми основаниями.

Ранее нами проведены исследования комплексообразования родия (III) с урацилом ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$ ), цитозином ( $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}$ ), аденином ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5$ ) и гипоксантином ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}$ ) в водной среде методом рН-метрического титрования, которые доказали возможность комплексообразования родия с указанными лигандами.

Однороднолигандные комплексы родия (III) с пуриновыми и пиримидиновыми основаниями получали путем смешивания 0,01М растворов реагентов в соответствующем мольном соотношении, с последующим упариванием на водяной бане до 1/3 первоначального объема. При этом образовывались осадки коричнево-красного цвета. Полученные кристаллы, высушенные до постоянной массы, были проанализированы на металл, азот, углерод и водород. Индивидуальность и формульный состав комплексов были подтверждены результатами химического, рентгенофазового и термического анализов, а также методом ИК-спектроскопии. По результатам анализов были предложены следующие формулы синтезированных соединений:  $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5)_2\text{Cl}_3$ ,  $\text{Rh}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2)_3\text{Cl}_3$ ,  $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O})\text{Cl}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,

$\text{Rh}(\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O})_3\text{Cl}_3$ . Результаты РФА органических лигандов и комплексов позволяют сделать вывод об индивидуальности каждого полученного соединения.

Процесс термического разложения комплексов носит однотипный характер. Потеря массы наблюдается около  $200^\circ\text{C}$ , (только  $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O})\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  со  $100^\circ\text{C}$ ) с удалением  $\text{HCl}$ , в интервале от  $400^\circ\text{C}$  до  $700^\circ\text{C}$  присутствует экзотермический эффект, связанный с разложением органической составляющей соединений. Устойчивые промежуточные фазы не образуются. Конечным продуктом термолитического разложения является металлический родий.

Сравнение ИК-спектров исходных веществ и комплексов позволяет получить информацию о наличии координации гетероциклов ионом родия (III). Гипоксантин и аденин координируются ионом металла через N7 пуринового основания, цитозин связан с металлом через N3, а урацил - через N1 пиримидинового основания.

### СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СОСТАВА $[\text{Cu}(\text{pn})]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ И $[\text{Cu}(\text{pn})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (pn-1,3-ДИАМИНОПРОПАН)

Печенюк С.И., Гостева А.Н., Домонов Д.П.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия.*

*pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru*

Многомерные цианомостикивые соединения  $[\text{Cu}(\text{pn})-\text{M}(\text{CN})_6]^{n-}$ , синтез и структура которых описана [1], совершенно не изучены в отношении их термического разложения. Между тем они представляют большой интерес для получения биметаллических порошков строго стехиометрического состава. Мы синтезировали  $[\text{Cu}(\text{pn})]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (I) и  $[\text{Cu}(\text{pn})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (II) и изучили полученные соединения методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и рентгенодифракционного анализа (РДА), а также изучили термическое разложение I и II в атмосфере воздуха, аргона и водорода (последнее - в проточном реакторе).

Точное воспроизведение синтеза [1] не привело к получению описанного в [1] соединения  $[\text{Cu}(\text{pn})]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Несколько видоизменив методику синтеза, используя  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , получили I, а используя  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , получили II. ИК-спектры полученных ДКС несколько отличаются от спектра  $[\text{Cu}(\text{pn})]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , но большая часть полос поглощения совпадает. Присутствуют сильные полосы поглощения  $2083$  и  $2054$  (I) и  $2071$   $\text{cm}^{-1}$  (II), указанные в литературе для мостиговых CN-групп.

Процесс термолитического разложения I в атмосфере воздуха и аргона содержит 6-8 стадий и заканчивается на воздухе при  $550$ , а в аргоне - при  $\sim 800^\circ\text{C}$ , продуктами термолитического разложения I являются, соответственно,  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CuO} + \text{CuFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{Cu} + \text{Fe}$ . Термолитическое разложение II на воздухе и в аргоне происходит более сложным путем, потеря массы прекращается только около  $1000^\circ\text{C}$ . Продуктами прокаливания II являются смеси  $\text{CuO} + \text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Cu} + \text{Fe}$ , соответственно, но масса остатков выше расчетной, и имеется примесь углерода.

В результате восстановления I водородом при  $300^\circ\text{C}$  в остатке появляется металлическая Cu, а при  $600^\circ\text{C}$  он представляет собой смесь чистых Cu+Fe. При восстановлении II при  $400$  образуется смесь  $\text{Cu} + \text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{Fe}(\text{CN})_3$ , а при  $600^\circ\text{C}$  - Cu+Fe, но содержание C в этом остатке значительно выше, чем для I. В числе газообразных продуктов термического восстановления здесь, как и в случае ранее изученных ДКС [2], наблюдается аммиак, но, кроме того, имеет место выделение высококипящих органических продуктов, предположительно, pn или продуктов его термической деструкции.

1. S.Triki, J.Sala-Pala, F.Thetiot a.o. *Eur.J.Inorg.Chem*, 2006, 185-199.
2. С.И. Печенюк, Д.П. Домонов, А.А. Аведисян, С.В. Икорский. *Журн. неорган. химии*, 2010, **55**, №5, 788-792.

### СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СОСТАВА $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ И $[\text{Co}(\text{en})_3]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$

Печенюк С.И., Гостева А.Н., Домонов Д.П.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия.*

*pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru*

Ранее нами было изучено термическое разложение двойных комплексных соединений (ДКС) состава  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  [1] в атмосфере воздуха и водорода. Найдено, что продуктами восстановления этих ДКС являются интерметаллид  $\text{CoFe}$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{CH}_4$ . Изучение аналогичных по составу ДКС  $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (I) и  $[\text{Co}(\text{en})_3]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  (II), в которых аммиак заменен этилендиамином, может дать интересные сведения о влиянии размеров катиона и присутствия

бидентатного лиганда на термическую устойчивость и природу продуктов термоллиза. Мы синтезировали **I** аналогично  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$  [1], а **II** – согласно [2], и изучили полученные соединения методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и рентгенодифракционного анализа (РДА), а также изучили термическое разложение **I** и **II** в атмосфере воздуха и водорода (последнее - в проточном реакторе). Дифрактограмма **I** соответствует описанной в литературе [3]. ИК-спектр **II** также согласуется с литературными данными [2]. В спектрах обоих соединений присутствуют полосы поглощения, соответствующие концевым CN-группам, связям Fe-CN, N-H, C-H и O-H. Для термического разложения **I** на воздухе можно выделить стадию удаления внешнесферной воды от 70 до 135 и координированного en – от 200 до 350°C; процесс термоллиза заканчивается при ~500°C. Термическое разложение **II** на воздухе проходит в две основные стадии, первая из которых, от 60 до 220°C, соответствует удалению воды, и заканчивается при 400°C, конечным продуктом разложения в обоих случаях является смесь CoO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Таким образом, термическое разложение **I** и **II** в атмосфере воздуха заканчивается при температурах на 50-100° выше, чем для их аналогов, содержащих аммиак [1]. В результате термоллиза **I** и **II** в атмосфере водорода уже при 400°C образуются интерметаллиды CoFe, в случае **I** чрезвычайно высокодисперсные и намагнитенные. В числе газообразных продуктов термического восстановления здесь, как и в случае ранее изученных ДКС [1], наблюдается аммиак, но, кроме того, имеет место выделение высококипящих органических продуктов, предположительно, en или продуктов его термической деструкции.

1. С.И. Печенюк, Д.П. Домонов, Д.Л. Рогачев, А.Т. Беляевский. *Журн. неорган. химии*, 2007, **52**, №7, 1110-1115.
2. M.M. Matikova-Malarova, J. Černak, W. Massa, F. Varner. *Inorg.Chim.Acta*, 2009, **362**, 443-448.
3. L.D.C. Bok, J.G. Leipoldt, S.S. Basson. *Z.anorg.allg.Chem*, 1972, **389**, 307-314.

#### ЛАНТАНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ ГЕМИГЕКСАФИРАЗИНОВ - МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С УВЕЛИЧЕННОЙ КООРДИНАЦИОННОЙ ПОЛОСТЬЮ

Данилова Е.А., Меленчук Т.В., Исляйкин М.К.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*  
danilova@isuct.ru

Интерес к комплексам с редкоземельными элементами на основе макроциклических соединений объясняется их уникальными свойствами. Так, способность гексафиринов вмещать катионы металлов большого атомного радиуса успешно используется для получения комплексов с лантанидами [1], представляющих интерес для фотодинамической терапии и вирусологии, а также с актинидами [2] – для аналитического определения присутствия радиоактивных ядов.

В этой связи осуществлен синтез комплексов на основе макрогетероциклических соединений, состоящих из последовательно чередующихся трех 1,3,4-гиадиазольных и трех изоиндольных фрагментов, соединенных между собой азамостиками – *гемигексафизазинов* – с лантаном, неодимом, тербием, тулием и лютецием. Выбор этих металлов объясняется несколькими причинами. Во-первых, были привлечены представители начала ряда (лантан и неодим), середины (тербий) и конца ряда лантанидов (тулий и лютеций). Во-вторых, лантан - металл, обладающий наибольшим среди лантанидов ионным радиусом; выбор неодима обусловлен интересом к неодимсодержащим комплексам порфиринов, как к перспективным ИК-люминесцентным препаратам для диагностики злокачественных новообразований [3].

Реакцию комплексообразования гемигексафизазинов вели с ацетилацетонатами металлов в среде осушенного ДМФА при температуре 100 °С или кипения в течение нескольких часов. Контроль за ходом реакции осуществляли с помощью тонкослойной хроматографии, а также электронной спектроскопии. Использование колоночной хроматографии для очистки полученных соединений оказалось неэффективной, комплексы, необратимо сорбировались на твердом носителе. Поэтому их очистка состояла в промывке водой с последующей экстракцией примесей ацетоном, хлороформом, метанолом. Осадок сушили под вакуумом. Строение полученных комплексов было установлено на основании данных масс-спектрометрии, <sup>1</sup>H ЯМР, ИК и электронной спектроскопии.

Было обнаружено, что с уменьшением размера лантанида происходит изменение состава комплексов: металлы начала и середины ряда лантанидов образуют комплексы состава 1:1, конца ряда – состава 1:2. Приводится сравнительный анализ физико-химических свойств синтезированных соединений

1. J. L. Sessler, T. D. Mody, G. W. Hemmi, V. *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 3175–3187.
2. J.L. Sessler, A.E. Vivian, D. Seidel, A.K. Burrell, M. Hoehner, T.D. Mody, A. Gebauer, S.J. Weghorn and V. Lynch. *Coord. Chem. Rev.*, 2001, **216**, 411–434.
3. Ю.В. Коровин, Р.Н. Лозицкая, Н.В. Русакова. *ЖОХ*, 2003, **73**, 1734-1737.

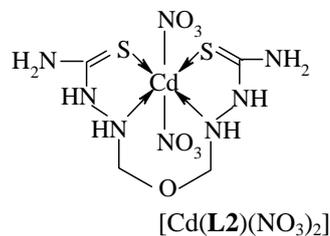
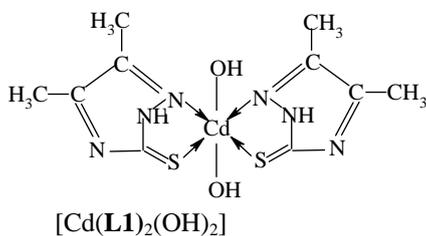
## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ И «САМОСБОРКА» МЕТАЛЛОХЕЛАТОВ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ Cd(II) – ГИДРАЗИНОМЕТАНТИОАМИД – КАРБОНИЛЬНОЕ СОЕДИНЕНИЕ

Казымова М.А.<sup>1</sup>, Макарова Л.А.<sup>1</sup>, Орлова Е.А.<sup>1</sup>, Михайлов О.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия  
mkazymova@yandex.ru

<sup>2</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет, Россия  
ovm@kstu.ru

Методами ИК спектроскопии и масс-спектрометрии электронного удара охарактеризованы процессы комплексообразования в тройных системах, содержащих кадмий(II), гидразинометанттиоамид H<sub>2</sub>N–HN–C(=S)–NH<sub>2</sub> (ГМТА), способное координироваться к иону металла либо через атомы N и S, либо через два атома N, и соединение с одной или двумя C=O группами, в частности формальдегид H<sub>2</sub>C(=O), диацетил H<sub>3</sub>C–C(=O)–C(=O)–CH<sub>3</sub> и ацетилацетон H<sub>3</sub>C–C(=O)–CH<sub>2</sub>–C(=O)–CH<sub>3</sub>, протекающие при контакте тетраоксонитрата(V) кадмия(II), ГМТА и какого-либо из указанных моно- или дикарбонил-соединений в водно-этанольной среде при 75-80 °С. Установлено, что при данных условиях комплексообразования в рассматриваемых системах возникают хелатные координационные соединения, окрашенные в светло-желтый, темно-коричневый и красно-коричневый цвета соответственно, нерастворимые в воде и большинстве органических растворителей. С использованием комплекса указанных выше методов установлено, что в каждой из этих тройных систем имеет место образование координационных соединений кадмия(II) с новыми хелатными лигандами, причем в системе Cd(II)–ГМТА–диацетил этот новый лиганд образуется в результате взаимодействия между органическими соединениями, протекающего независимо от наличия иона металла в реакционной среде, тогда как в системах Cd(II)–ГМТА–формальдегид и Cd(II)–ГМТА–ацетилацетон имеет место темплатный синтез, протекающий лишь в присутствии указанного иона металла. В частности, в системе Cd(II)–ГМТА–диацетил образуется комплекс кадмия(II) с 5,6-диметил-1,2,4-триазациклогексадиен-1,4-тионом-3 (L1) формулы [Cd(L1)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O, который в масс-спектрах дает пики молекулярного иона комплекса с (m/z<sup>+</sup>) = 447.3 (M<sup>+</sup> + H) (рассчитанная молекулярная масса 446.0 у.е.) и молекулярного иона свободного + лиганда с (m/z<sup>+</sup>) = 142.0 (M<sup>+</sup> + H) (рассчитанная молекулярная масса 141.0 у.е.), в системе Cd(II)–ГМТА–формальдегид – комплекс Cd(II) с 5-окса-2,3,6,7-тетраазанонандитиоамидом-1,9 (L2) формулы [Cd(L2)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], который в масс-спектрах дает лишь пик молекулярного иона свободного лиганда с (m/z<sup>+</sup>) = 225.0, образующегося в результате деструкции комплекса (рассчитанная молекулярная масса 224.0 у.е.).



Данные элементного анализа соответствуют брутто-формулам указанных выше комплексов.

## ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ МЕТАЛЛОХЕЛАТОВ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ Ni(II) – ТИОСЕМИКАРБАЗИД – ДИКЕТОН

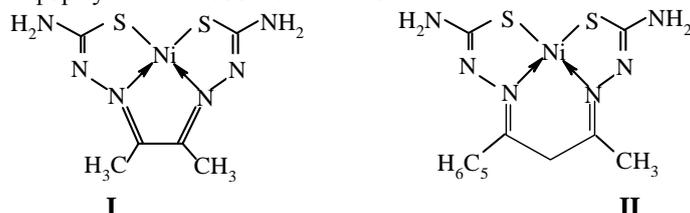
Казымова М.А.<sup>1</sup>, Михайлов О.В.<sup>2</sup>, Орлова Е.А.<sup>1</sup>, Макарова Л.А.<sup>1</sup>,

<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия  
mkazymova@yandex.ru

<sup>2</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет, Россия  
ovm@kstu.ru

Методами ИК спектроскопии, рентгенофазового анализа и масс-спектрометрии электронного удара и MALDI TOF охарактеризованы процессы комплексообразования в тройных системах, содержащих никель(II), тиосемикарбазид H<sub>2</sub>N–HN–C(=S)–NH<sub>2</sub> и дикетон, в частности бутандион-2,3 H<sub>3</sub>C–C(=O)–C(=O)–CH<sub>3</sub>, 1-фенил- бутандион-1,3 H<sub>6</sub>C<sub>5</sub>–C(=O)–CH<sub>2</sub>–C(=O)–CH<sub>3</sub>, пентандион-2,4 H<sub>3</sub>C–C(=O)–CH<sub>2</sub>–C(=O)–CH<sub>3</sub> или 1,2-дифенилэтандион-1,2 H<sub>6</sub>C<sub>5</sub>–C(=O)–C(=O)–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, протекающие при контакте хлорида никеля(II), тиосемикарбазида и соответствующего дикетона в водно-этанольной среде при 75-80 °С. Установлено, что при данных условиях комплексообразования в системах, содержащих бутандион-2,3, 1-фенилбутандион-1,3 и пентандион-2,4 имеет место темплатный синтез, в результате которого образуются макротрициклические металлокомплексы, окрашенные в темно-зеленый, серо-зеленый и зеленый цвета, в масс-спектрах которых имеются пики металлокомплексных молекулярных ионов с (m/z<sup>+</sup>) = 288.7, 369.1

и 522.9 соответственно. Эти комплексы нерастворимы в воде и большинстве органических растворителей; при этом тиосемикарбазид и каждый из указанных дикетонов играет роль лигандных синтонов. На основании данных указанных выше методов темно-зеленому и серо-зеленому комплексам приписаны структурные формулы **I** и **II** соответственно.



Структура комплекса, образующегося в системе Ni(II)– тиосемикарбазид– пентандион-2,4, пока однозначно не установлена. Данные всех перечисленных выше физико-химических методов, однако, дают основания полагать, что возникающий в ходе темплатного синтеза хелатный комплекс «собирается» из двух ионов металла, двух молекул тиосемикарбазидов и трех молекул пентандиона-2,4. Установлено также, что 1,2-дифенилэтандион-1,2, в отличие от других рассматриваемых здесь дикетонов не вступает в какую-либо реакцию темплатного синтеза и в системе Ni(II)– тиосемикарбазид– 1,2-дифенилэтандион-1,2 имеет место образование такого же бисхелатного координационного соединения никеля(II) с тиосемикарбазидом, как и в бинарной системе Ni(II)– тиосемикарбазид .

### СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 1-ФЕНИЛ-3-МЕТИЛ-4-ДОДЕЦИЛИМИНОМЕТИЛЕНПИРАЗОЛ-5-ОНА И ЕГО МЕДНОГО КОМПЛЕКСА

Бурлов А.С.<sup>1</sup>, Ураев А.И.<sup>1</sup>, Коршунова Е.В.<sup>1</sup>, Гарновский Д.А.<sup>2</sup>, Анцышкина А.С.<sup>3</sup>, Садиков Г.Г.<sup>3</sup>, Сергиенко В.С.<sup>3</sup>, Пономаренко А.Г.<sup>4</sup>, Чигаренко Г.Г.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону

<sup>2</sup>Южный научный центр Российской Академии наук, г. Ростов-на-Дону

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

<sup>4</sup>Научно-производственное и коммерческое ООО «Дон-Инвек», г. Ростов-на-Дону  
Россия, 344090, Ростов-на-Дону, пр. Стачки 194/2; e-mail: [anatoly.burlov@yandex.ru](mailto:anatoly.burlov@yandex.ru)

Среди полифункциональных материалов, полученных на основе металлокомплексов азометинов, широко представлены присадки к смазочным маслам. В качестве присадок к смазочным маслам и смазкам азометины и их металлокомплексы по эффективности действия различаются в зависимости от структуры лиганда, комплекса и природы металла. Поиск новых эффективных растворимых в масле присадок является актуальной задачей.

Нами синтезированы 1-фенил-3-метил-4-додециламинометиленапиразол-5-он (I) и комплекс меди на его основе (II).

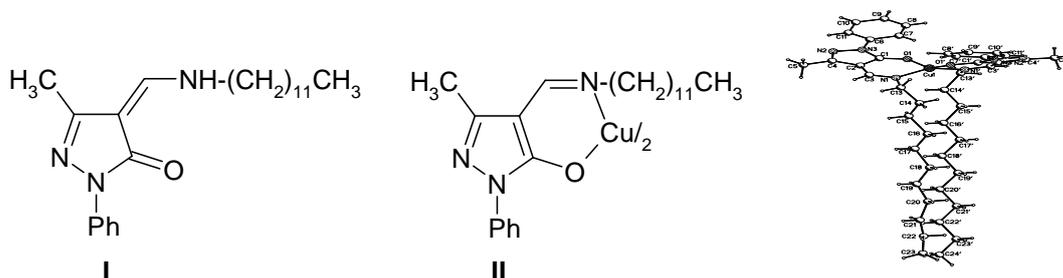


Рис. 1

Строение полученных соединений изучено методами элементного анализа, ИК-, <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии. структура медного комплекса II установлено методом РСА (рис. 1).

Проведенные трибометрические испытания соединений I и II в качестве присадок к смазочным маслам показали, что введение в масло М-10ДМ I и II в количестве 4% веса, коэффициенты трения уменьшаются (с 0.043 для масла до 0.0037 с добавкой I или II), максимальная нагрузка увеличивается (P<sub>max</sub> с 11.3 МПа для М-10ДМ до 33.0 МПа, 34.2 МПа с добавками I и I, соответственно) и интенсивность износа уменьшается (от 7.8 мкм/км для М-10ДМ до 0.88 мкм/км и 1.11 мкм/км с добавками I и II, соответственно). Как видно, введение соединения I, II в моторное масло М-10ДМ приводит к существенному повышению нагрузочной способности масла в 3 раза и износостойкости в 7 раз. Подобные присадки перспективны при разработке новых моторных и других технических масел.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президента РФ (гранты МК-170.2011.3, НШ – 3233.2010.3), Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-03-00434 а; 11-03-00475 а), гранта Минобрнауки РФ АВЦП РНП ВШ 2.2.1.1/12630, программы Президиума РАН «Поддержка Инноваций».

**МЕТАЛЛОХЕЛАТЫ ПОЛИДЕНТАТНЫХ АЗОМЕТИНОВЫХ ЛИГАНДОВ, ПРОИЗВОДНЫХ 1-ФЕНИЛ-3-МЕТИЛ-4-ФОРМИЛ-5-ПИРАЗОЛОНА И 1-АМИНОБЕНЗИМИДАЗОЛОВ**

Бурлов А.С.<sup>1</sup>, Чесноков В.В.<sup>1</sup>, Кузьменко Т.А.<sup>1</sup>, Ураев А.И.<sup>1</sup>, Коршунова Е.В.<sup>1</sup>, Власенко В.Г.<sup>2</sup>, Васильченко И.С.<sup>1</sup>, Зубавичус Я.В.<sup>3</sup>, Бородкин Г.С.<sup>1</sup>, Левченков С.И.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону

<sup>2</sup>Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону

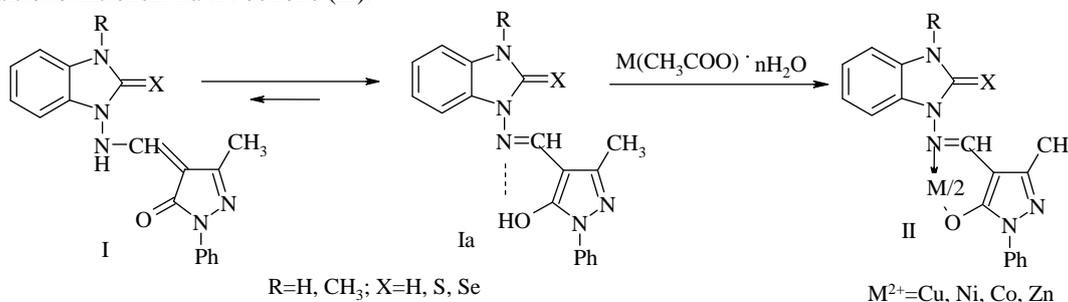
<sup>3</sup>РНИИ Курчатовский институт, г. Москва

<sup>4</sup>Южный научный центр Российской Академии наук, г. Ростов-на-Дону

Россия, 344090, Ростов-на-Дону, пр. Стачки 194/2; e-mail: [anatoly.burlov@yandex.ru](mailto:anatoly.burlov@yandex.ru)

АзOMETиновые лигандные системы, имеющие дополнительные координационно-активные группировки при иминном атоме азота представляют интерес в связи с возможностью получения на их основе биядерных комплексов и изучения магнитных взаимодействий.

Нами получены новые азOMETины 1-аминобензимидазолов и 1-фенил-3-метил-4-формил-5-пиразолон (I) и металлокомплексы на их основе (II).



Строение полученных азOMETинов I и их комплексов II изучено методами элементного анализа, ИК-, <sup>1</sup>H ЯМР- и EXAFS- спектроскопии.

Согласно данным ИК- и <sup>1</sup>H ЯМР- спектроскопии для азOMETинов характерны аминометиленовые таутомерные структуры I, Ia. В ИК-спектрах соединений I проявляются полосы поглощения  $\nu$  C=O групп в области 1660-1700  $cm^{-1}$  и  $\nu$  OH при 3140  $cm^{-1}$ . При комплексообразовании эти полосы в ИК-спектрах исчезают, а в области 1609-1615  $cm^{-1}$  наблюдаются интенсивные полосы поглощения  $\nu$  CH=N. В <sup>1</sup>H ЯМР спектрах цинковых комплексов II лигандов I при  $\delta$  8.5 м.д. проявляются сигналы азOMETиновых протонов. Такое спектральное поведение характерно при реализации в комплексах гидроксизазOMETиновых таутомерных форм лигандов Ia.

Комплексы меди, никеля и кобальта парамагнитны. Значения  $\mu_{эф.}$  (293 К) 1.92-1.99, 3.19-3.40 и 4.41-4.88 М.Б. для меди, никеля и кобальта, соответственно, свидетельствуют о их тетраэдрическом или октаэдрическом строении.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президента РФ (гранты МК-170.2011.3, НШ – 3233.2010.3), Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-03-00434 а; 11-03-00475 а), гранта Минобрнауки РФ АВЦП РНП ВШ 2.2.1.1/12630.

**КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ С 3,5-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ-О-БЕНЗОХИНОНОМ**

Кузьяев Д.М., Ворожцов Д.Л., Дружков Н.О., Фукин Г.К., Баранов Е.В., Абакумов Г.А., Бочкарев М.Н.

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

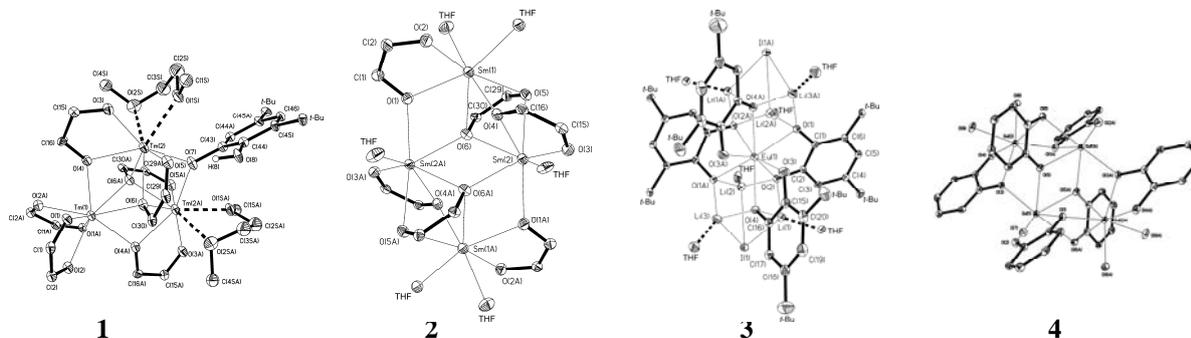
[mboch@iomc.ras.ru](mailto:mboch@iomc.ras.ru)

С целью поиска новых металлоорганических эмиттеров для OLED устройств получен ряд катехолатных комплексов лантаноидов. Комплексы Dy, Tm и Yb получены реакциями свободных металлов с 3,5-ди-трет-бутил-о-бензохиноном в среде ТГФ. В реакциях с избытком бензохинона образуются соответствующие семихиноляты  $[Ln(SQ)_3]_n$  в виде синих аморфных порошков, устойчивых на воздухе. Полученные соединения были идентифицированы методами элементного анализа и ИК спектроскопии. Комплекс, полученный в реакции с Tm (I) охарактеризован методом РСА, который показал, что продукт содержит, кроме семихинолятных, катехолатные и оксифенолятные лиганды.

Взаимодействие бензохинона с избытком металла приводит к образованию катехолатов общей формулы  $\text{Ln}_2\text{Cat}_3(\text{THF})_x$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}$ ). Магнитные измерения и РСА самариевого продукта (2) показали, что все комплексы содержат металл в степени окисления  $3+$ .

При попытке получить катехолат европия(II) обменной реакцией  $\text{EuI}_2$  с катехолатом лития из реакционной смеси были выделены жёлтые кристаллы *ate*-комплекса  $\text{EuLi}_4(\text{LiI})_2\text{Cat}_2\text{SQ}_2$  (3), содержащего двухвалентный европий, катехолатные и семихинолятные лиганды.

Реакциями силиламидами  $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)]_n$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Gd}, n = 3; \text{Ln} = \text{Eu}, n = 2$ ) с пирокатехином получены соответствующие катехолаты лантаноидов. Гадолиниевый комплекс 4, как показал РСА, представляет собой кластер, содержащий четыре катиона  $\text{Gd}^{3+}$ , связанных шестью катехолатными лигандами.



В настоящее время ведутся работы по исследованию люминесцентных свойств полученных соединений  
Работа проведена при поддержке грантов РФФИ № 10-03-00190.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОН-ИЗБЫТОЧНЫХ 1,10-ФЕНАНТРОЦИАНИНОВЫХ И 2,9-ДИМЕТИЛ-1,10-ФЕНАНТРОЦИАНИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ Ni(II) И Pd(II)

Демидов В.Н., Савинова А.И., Пахомова Т.Б., Симанова С.А.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Санкт-Петербург, Россия, vndemidov@mail.ru

С использованием общей методологии *недегидрогенативного прямого металлопромотируемого СН–СН-сочетания* координированных 1,10-фенантролина и 2,9-диметил-1,10-фенантролина [1] разработаны конкретные методики синтеза и получены *в расплавах*, в отсутствие растворителя, *электрон-избыточные* 1,10-фенантроцианиновые и 2,9-диметил-1,10-фенантроцианиновые катионные комплексы Ni(II) и Pd(II):  $\text{Ni}_2(\text{phen})_2(\mu\text{-phencyanin}^-)(\text{AcO})_3$ ,  $[\text{Ni}_2(\text{phen})_4(\mu\text{-phencyanin}^-)](\text{AcO})_3$ ,  $\text{Ni}_2(\text{bpy})_2(\mu\text{-phencyanin}^-)(\text{AcO})_3$ ,  $[\text{Ni}_2(\text{bpy})_4(\mu\text{-phencyanin}^-)](\text{AcO})_3$ ,  $[\text{Pd}_2(2,9\text{-Me}_2\text{-phen})_2(\mu\text{-}2,9\text{-Me}_2\text{-phencyanin}^-)]\text{Cl}_4$ ,  $[\text{Pd}_2(\text{phen})_2(\mu\text{-}2,9\text{-Me}_2\text{-phencyanin}^-)]\text{Cl}_4$ .

В электронных спектрах поглощения (ЭСП) 1,10-фенантроцианиновых комплексов Ni(II) и Pd(II) в растворах органических растворителей (хлороформ, этанол, ДМФА, ДМСО) и смешанных растворителей (хлороформ–этанол, этанол–вода, ДМФА–вода, ДМСО–вода) в видимой области спектра проявляются сильные полосы поглощения (в интервале длин волн 470–580 нм), отнесённые нами к электронным  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходам, преимущественно локализованным на электрон-избыточных 1,10-фенантроцианиновых и 2,9-диметил-1,10-фенантроцианиновых (дигидро-1,10-фенантролиновых и дигидро-2,9-диметил-1,10-фенантролиновых) лигандах –  $\mu\text{-}1,10\text{-phencyanin}$  и  $\mu\text{-}2,9\text{-Me}_2\text{-}1,10\text{-phencyanin}$  (dihydro-1,10-phen и dihydro-2,9-Me<sub>2</sub>-1,10-phen). Природа иона комплексообразователя – Ni(II) или Pd(II), вносит в характер ЭСП соединений определённую специфику, которая проявляется в индивидуальной форме интенсивных полос поглощения в видимой области и некоторой разнице в положении их максимумов. Сольватохромные эффекты для 1,10-фенантроцианинов и 2,9-диметил-1,10-фенантроцианинов Ni(II) и Pd(II) также сопряжены с формой контура интенсивных полос поглощения, небольшими сдвигами их максимумов и некоторыми различиями в интенсивности полос поглощения.

Для новых 1,10-фенантроцианиновых и 2,9-диметил-1,10-фенантроцианиновых координационных соединений Ni(II) и Pd(II) характерна супрамолекулярная организация, связанная с построением пластинчатых 2D структур, которая приводит к формированию в растворах *коллоидов*, а в твёрдом состоянии – *аморфных, стеклообразных* форм. Такое необычное поведение полученных соединений, вызвано, с нашей точки зрения, одновременным существованием нескольких таутомерных и изомерных форм 1,10-фенантроцианинов Ni(II) и Pd(II), а также склонностью электрон-избыточных азахромофоров формировать протяжённые межмолекулярные контакты, за которые могут быть ответственны эффективные *стэкинговые* дисперсионные  $\pi\text{-}\pi$ -взаимодействия. Последнее способствует образованию в

растворах сферолитных супрамолекулярных кластеров, что было описано ранее для такого хромофора как *перхлорат 1,7-бис(диметиламино)гептаметинцианин* [2].

Работа выполнена при поддержке РФФИ и задания Федерального агентства по образованию № 1.7.09 (2009–2011 г.).

1. В.Н. Демидов, С.А. Симанова, А.И. Савинова, Т.Б. Пахомова. *Росс. химич. журн. (Ж. Росс. химич. общ-ва им. Д.И. Менделеева)*, 2009, **53**, № 1, 128-134.
2. L. Daehne, J. Tao, G. Mao. *Langmuir*, 1998, **14**, 565-569.

### ФОТОКАТАЛИЗ ФТАЛОЦИАНИНАМИ И ПОРФИРАЗИНАМИ МЕДИ ОБРАЗОВАНИЯ СИНГЛЕТНОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА ( $^1\text{O}_2$ , $^1\Delta_g$ ) И РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИАЦЕНОВ

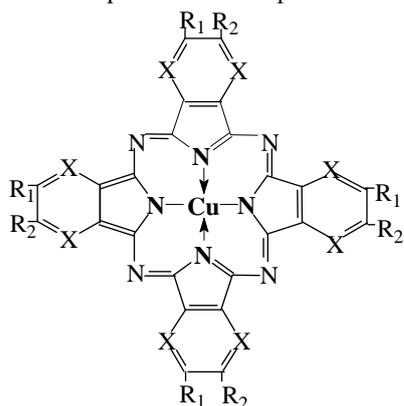
Венедиктов Е.А.<sup>1,2,\*</sup>, Туликова Е.Ю.<sup>1</sup>, Майзлиш В.Е.<sup>2</sup>, Ефимова С.В.<sup>2</sup>, Койфман О.И.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, 153045, Россия

<sup>2</sup>НИИ «Институт макрогетероциклических соединений» Ивановского государственного химико-технологического университета, Иваново, 153000, Россия

\*E-mail: eav@isc-ras.ru

С целью изучения фотокаталитических свойств фталоцианинов меди и изоэлектронных порфиразинов меди исследованы реакции сенсibilизированного фотообразования  $^1\text{O}_2$  и фотоокисления полиаценов в среде органических растворителей. Показано, что все изученные соединения способны к фотогенерации  $^1\text{O}_2$  даже в ассоциированном состоянии. Как следствие этого, в органических средах наблюдается сенсibilизированное ими фотоокисление полиаценов.



X = C; R<sub>1</sub> = ; R<sub>2</sub> = : (4-Mf)<sub>4</sub>(5-Nf)<sub>4</sub>PcCu

X = C; R<sub>1</sub> = H; R<sub>2</sub> = : (4-t-Bu)<sub>4</sub>PcCu

X = N; R<sub>1</sub> = H; R<sub>2</sub> = : (5-t-Bu)<sub>4</sub>PzcCu

Для (4-*t*-Bu)<sub>4</sub>PcCu (4-Mf)<sub>4</sub>(5-Nf)<sub>4</sub>PcCu и (5-*t*-Bu)<sub>4</sub>PzcCu в бензоле величины наблюдаемого квантового выхода  $^1\text{O}_2$  ( $\gamma$ ) составляют 0.21, 0.16 и 0.16, соответственно. Выход  $^1\text{O}_2$  зависит от растворителя. В случае (4-*t*-Bu)<sub>4</sub>PcCu и (4-Mf)<sub>4</sub>(5-Nf)<sub>4</sub>PcCu величина  $\gamma$  определяется растворимостью молекулярного кислорода в растворителе. Чем выше растворимость O<sub>2</sub>, тем больше  $\gamma$ . Совершенно иначе в этом отношении ведет себя (5-*t*-Bu)<sub>4</sub>PzcCu. Для (5-*t*-Bu)<sub>4</sub>PzcCu величина  $\gamma$  падает с усилением координирующих свойств растворителя. В докладе обсуждается механизм этого влияния.

Изложенные выше данные позволяют рассматривать изученные фталоцианины и порфиразины меди как потенциальные высокостабильные фотокатализаторы окислительного превращения органических соединений.

### АКСИАЛЬНАЯ КООРДИНАЦИЯ МОЛЕКУЛ ПИРИДИНА ХЛОРОИНДИЙТЕТРАФЕНИЛПОРФИНОМ В СМЕШАННОМ БИНАРНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ БЕНЗОЛ-ПИРИДИН ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

Туликова Е.Ю., Венедиктов Е.А.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

eav@isc-ras.ru

Комплексные соединения индия (In<sup>3+</sup>) с порфиринами представляют научный и практический интерес. Практическая важность этих соединений определяется необходимостью разработки поколения новых материалов с оптическими, хемо- и биосенсорными, а также фотохимическими свойствами. В широком диапазоне рассмотрения эта область включает и вопросы их координационной химии. В некоординирующих растворителях ион In<sup>3+</sup> в таких соединениях характеризуется координационным

числом 5, где пятое координационное место занимает ацидолиганд [1]. Последнее не исключает возможности образования в координирующих средах соединений  $\text{In}^{3+}$  с координационным числом 6 вследствие присоединения дополнительного лиганда в виде молекулы (молекул) основного растворителя, причем константа равновесия такого процесса сильно зависит от природы ацидолиганда [1]. В той же работе было показано, в частности, что присоединение пиридина к хлороиндийтетрафенилпорфиру ( $(\text{Cl})\text{InTPP}$ ) в дихлорметане не является характерным.

Вместе с тем, согласно исследованию [2], присоединение молекул пиридина к  $(\text{Cl})\text{InTPP}$  в смешанном бинарном растворителе толуол-пиридин происходит сравнительно легко. При этом было постулировано образование таких соединений, как  $(\text{Cl})(\text{Py})\text{InTPP}$ ,  $(\text{Py})_2\text{InTPP}^+\text{Cl}^-$  и  $(\text{Py})_3\text{InTPP}^+\text{Cl}^-$ . В частности, этими авторами была приведена константа равновесия образования  $(\text{Cl})(\text{Py})\text{InTPP}$   $K_p = 945 \text{ M}^{-1}$  ( $25^\circ\text{C}$ ).

Мы провели аналогичное исследование с использованием спектрофотометрического подхода, применяя более информативный метод разностных электронных спектров поглощения (ЭСР), и  $(\text{Cl})\text{InTPP}$ , синтезированного по той же методике [3], но подвергнутого более тщательной очистке. По данным ЭСП полученный таким образом  $(\text{Cl})\text{InTPP}$  оказался близок к тому, который рассматривался в работе [1]. Проведенные измерения показывают, что изменения в ЭСП бензольного раствора комплекса, которые можно связать с присоединением молекулы пиридина к  $(\text{Cl})\text{InTPP}$ , надежно наблюдаются лишь в присутствии пиридина в концентрации не менее 0.3 - 0.5 М, что указывает на низкую величину  $K_p$  этого процесса. Были установлены спектральные параметры продукта присоединения пиридина к  $(\text{Cl})\text{InTPP}$  и измерена  $K_p$  процесса, равная  $0.025 (\pm 0.005) \text{ M}^{-1}$  ( $20^\circ\text{C}$ ). Полученные результаты количественно обосновывают сделанный ранее авторами [1] вывод о крайне слабой координирующей способности  $(\text{Cl})\text{InTPP}$ . В докладе обсуждаются термодинамические параметры и механизм процесса.

*Авторы выражают благодарность Е.Г. Можжухиной за предоставление  $(\text{Cl})\text{InTPP}$ .*

1. Cornillon J.-L., Anderson J.E., Kadish K.M. // Inorg. Chem. 1986. V.25. P. 991.
2. Ломова Т.Н., Малов М.Е., Клюев М.В. // Журн. физ. химии. 2009. Т.83. С. 1046.
3. Ломова Т.Н., Можжухина Е.Г., Шорманова Л.П., Березин Б.Д. // ЖОХ. 1989. Т. 59. С.2317.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕТРА-(5,6-ДИКАРБОКСАМИДО-2,3-ПИРИДИНО)ПОРФИРАЗИНА И ЕГО КОМПЛЕКСА С МЕДЬЮ (II)

Филимонов Д.А., Базанов М.И., Ефимова С.В., Койфман О.И., Карпова Ю.Г.

*ГОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Иваново, Россия  
bazanov@isuct.ru*

Порфиразиновые комплексы представляют интерес в качестве модельных соединений – катализаторов процесса электровосстановления молекулярного кислорода. В литературе имеется ряд научных работ по этому направлению, однако, нередко они ограничены по числу объектов и методов исследования, что затрудняет разработку теоретических основ подбора электрокатализаторов для электродов с воздушной (кислородной) деполяризацией.

В настоящей работе методом циклической вольтамперометрии в щелочном растворе впервые изучено окислительно-восстановительное поведение тетра-(5,6-дикарбоксамидо-2,3-пиридино)порфиразиона и его комплекс с медью (II).

Детально исследовано электрохимическое поведение указанных соединений в щелочном растворе (0,1 М КОН) в интервале потенциалов 0,5 ÷ -1,5 В и скоростях сканирования от 5 до 100 мВ/с. Активная масса рабочего электрода включала: углерод технический элементный, фторопласт и исследуемый комплекс в соотношении 7:2:1.

Установлено, что для исследованных соединений существуют фиксированные области потенциалов протекания редокс-процессов, связанных с превращением иона-комплексобразователя ( $\text{Cu}^{2+}$ ), органического лиганда и молекулярного кислорода. Процессы электровосстановления органической части молекулы протекают через ряд последовательных стадий образования радикальных и ионных форм. Выполнен расчет эффективного числа электронов для наблюдаемых процессов. Оценка электрокаталитического действия комплексов проведена с использованием значений потенциалов полуволны первой стадии процесса восстановления дикислорода ( $E_{1/2}^{O_2}$ ).

Все из исследованных соединений проявляют значительный электрокаталитический эффект по сравнению с системой без катализатора.

*Работа выполнена в рамках НИИ МГЦ ИГХТУ и НИИ ТуК ИГХТУ, при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (гос. контракт № 02.740.11.0253) и АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы 2009-2011 годы»(код проекта:2.1./14169).*

## ИЗУЧЕНИЕ РЕДОКС ПОВЕДЕНИЯ В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ СИСТЕМЫ ПЕРОКСИД БЕНЗОИЛА – КОБАЛЬТ(II)ТЕТРАМЕТОКСИФЕНИЛПОРФИРИН

Базанов М.И.<sup>1</sup>, Юрина Е.С.<sup>1</sup>, Петров А.В.<sup>2</sup>, Агеева Т.А.<sup>1</sup>, Глазкова М.Е.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново,

<sup>2</sup>Ивановский институт Государственной противопожарной службы, Иваново, Россия  
bazanov@isuct.ru

Исследования электрохимических свойств методом циклической вольтамперометрии позволяют установить ряд электрохимических параметров превращений как собственно комплексов, так и выработать подходы к пониманию механизма электрохимических процессов, протекающих на границе раздела фаз твердое-жидкость.

Методом циклической вольтамперометрии изучено электрохимическое поведение системы пероксид бензоила (ПБ) - кобальт(II)тетраметоксифенилпорфирин как в индивидуальном, так и смешанном варианте. Исследования выполнены на модельном пористом электроде в 0,1М растворе КОН при 25°C в атмосфере аргона и дикислорода. Скорости сканирования потенциала варьировались от 5 до 100 мВ/с. Активная масса рабочего электрода включала углерод технический элементный (УТЭ), фторопласт и исследуемое вещество. Изучено влияние диапазона измерений по потенциалу, скорости сканирования, соотношения компонентов и дополнительного введения в электролит молекулярного кислорода на характер I-E-кривых.

Установлено, что в области потенциалов 0,5÷-1,5 В для порфиринового комплекса с кобальтом наблюдаются электронные переходы, связанные с превращением центрального иона металла и органического лиганда. Пероксид бензоила также имеет ряд максимумов тока на катодном и анодном ходе I-E-кривой. Совместное присутствие в активной массе электрода ПБ и Со(II)тетраметоксифенилпорфирина приводит к заметному изменению соотношения образующихся катионных и анионных форм соединений, что связано с их взаимным влиянием на редокс поведение изученной системы.

Дополнительное введение молекулярного кислорода в электролит позволило оценить электрокаталитическую активность исследованных систем (соединений) в реакции электровосстановления кислорода. Установлена очерёдность протекания электрохимических процессов. Показано, что процесс ионизации молекулярного кислорода протекает на комплексах находящихся в нейтральной форме, а процессы превращения органического лиганда (его восстановление) осуществляется при более отрицательных потенциалах через ряд последовательных одноэлектронных стадий. Высказаны предположения о механизмах взаимного влияния компонентов изученной редокс системы и ее влияния на электрокатализ молекулярного кислорода.

Работа выполнена в рамках НИИ МГЦ ИГХТУ и НИИ ТуК ИГХТУ, при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (гос. контракт № 02.740.11.0253) и АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы 2009-2011 годы» (код проекта: 2.1.1/14169).

## СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРИДИНОПОРФИРАЗИНОВ

Ефимова С.В.<sup>1</sup>, Парфёнова И.А.<sup>1</sup>, Ананьева Г.А.<sup>2</sup>, Быкова В.В.<sup>2</sup>, Усольцева Н.В.<sup>2</sup>, Койфман О.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>НИИ «Институт макрогетероциклических соединений» Ивановского государственного химико-технологического университета, Иваново, Россия

E-mail: sef@isuct.ru

<sup>2</sup>НИИ наноматериалов Ивановского государственного университета, Иваново, Россия

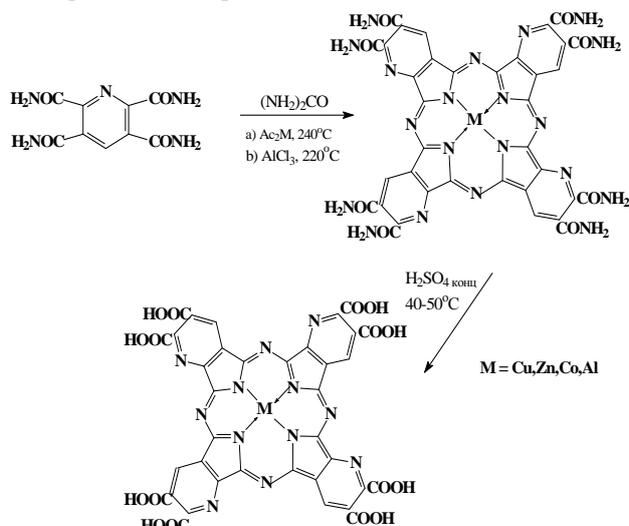
E-mail: nv\_usoltseva@mail.ru

Фталоцианин и его металлокомплексы не только всесторонне исследованы, но и нашли применение как в традиционных, так и в самых передовых материалах и устройствах. В противоположность этому гетероаренопорфиразины, т.е. порфиразины, аннелированным гетероциклами, менее изучены. Периферийные гетероциклы, реакционная способность которых существенно отличается от таковой бензола, обуславливают проявление у этих соединений специфических химических свойств.

Целью данной работы является синтез замещенных пиридинопорфиразинов для дальнейшего исследования влияния особенностей их строения на физико-химические свойства, в частности, на формирование жидкокристаллических фаз.

Октакарбоксамещенные пиридинопорфиразины получены кислотным гидролизом амидных групп в тетра(5,6-дикарбоксамидо-2,3-пиридино)порфиразаинах, которые синтезированы темплатной тетрамеризацией 2,3,5,6-тетраамидопиридина с солями металлов в присутствии мочевины с

классическими выходами. Все пиридинопорфиразины получены впервые и представляют собой порошки темного сине-зеленого цвета. Синтезированные соединения охарактеризованы по данным ИК-, электронной спектроскопии и элементного анализа.



Исследование мезоморфных свойств у синтезированных соединений методом поляризационной микроскопии показало, что полученные металлокомплексы октакарбоксамещенных пиридинпорфиразина с медью, цинком, кобальтом и алюминием не проявляют термотропного мезоморфизма.

В отличие от ранее исследованных металлокомплексов октакарбокситаллоцианина [1], проявляющих лиотропный мезоморфизм в водных системах, синтезированные металлокомплексы в воде не растворяются. Лиотропный мезоморфизм был обнаружен только в бинарных системах металлокомплексов кобальта и алюминия октакарбоксамещенных пиридинпорфиразинов с ДМФА.

Работа выполнена с финансовой поддержкой гранта РФФИ № 10-03-00881.

1. Н.В. Усольцева, О.Б. Аكوпова, В.В. Быкова, А.И. Смирнова, С.А. Пикин. *Жидкие кристаллы: дискотические мезогены* / под ред. Н.В. Усольцевой. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2004, 546 с.

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ХРОМА(III) С СИЛЬНЫМИ ОСНОВАНИЯМИ

Павлова О.В.<sup>1</sup>, Трачевский В.В.<sup>2</sup>, Супрунович В.И.<sup>1</sup>, Головки Д.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Украинский государственный химико-технологический университет, Днепрпетровск, Украина,

<sup>2</sup>Институт металлофизики НАН Украины им. Г.В. Курдюмова, Киев, Украина

matskooly@mail.ru

В связи с возрастающим практическим интересом, определяемым работой с высокотоксичными отходами и расширением ассортимента объектов аналитической практики, актуальным становится исследование состояния хрома(III) в сильнощелочных средах. В связи с этим в работе методами потенциометрии, вольтамперометрии, спектрофотометрии, ЭПР и ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии изучена система MeOH – CrA<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O, где Me = Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> и A = Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> с концентрацией MeOH в области 10 – 17 М. Моделирование кислотно-основных равновесий с участием хрома(III) при C<sub>Cr(III)</sub> = 10<sup>-3</sup> – 10<sup>-1</sup> М в области высоких значений рН (10 - 15) позволило определить ранее неизвестные константы устойчивости ряда аквагидроксикомплексов и рассчитать распределение форм Cr(III) в зависимости от рН. Полная диаграмма распределения (α - рН) показала, что конечным продуктом превращений хрома(III) в указанных условиях является [Cr(OH)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>. Системы с высоким содержанием основания (10 - 17 М ОН<sup>-</sup>), исходя из оценки их свойств, занимают промежуточное положение между растворами и расплавами. В преодолении искусственного барьера в представлениях об этих системах при описании исследуемых взаимодействий использованы некоторые положения теории расплавов и дополнительно рассмотрены кислотно-основные равновесия, контролируемые активностью O<sup>2-</sup>-иона: ОН<sup>-</sup> + ОН<sup>-</sup> ↔ O<sup>2-</sup> + H<sub>2</sub>O. Как и ожидалось, с учетом приведенного равновесия, с ростом содержания гидроксида в системе и симбатным возрастанием концентрации O<sup>2-</sup>-ионов происходит их вхождение в координационную сферу хрома(III), что обуславливает формирование поли- и моноядерных комплексов с высоким межлигандным отталкиванием. Доминирование в координационной сфере Cr(III) O<sup>2-</sup>-лигандов приводит к полной деполимеризации, уменьшению координационного числа хрома и к конечной форме существования хрома(III) в виде оксосоединения, как это и наблюдается в расплавах щелочей.

Рассмотрение эволюции состояния Cr(III) в растворах в широком интервале значений C<sub>ОН<sup>-</sup></sub> позволяет констатировать, что с увеличением основности доминирующих в разных условиях лигандов H<sub>2</sub>O < ОН<sup>-</sup> < O<sup>2-</sup> мономерные формы Cr(III) можно представить как [Cr(OH)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> и [CrO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup>. Количественный анализ наблюдаемых в спектрах ЭПР суперпозиций линий позволил выявить сосуществование мономера [Cr(OH)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> и димеров, включающих фрагменты: Cr – О – Cr и (Cr – О)<sub>2</sub>. Такого рода высокозарядные анионы обычно проявляют склонность к внешнесферному комплексообразованию с конечной формой существования {[CrO<sub>4</sub>](Kat)<sub>n</sub>}<sup>(5-n)-</sup>. Действительно, выход и свойства образующихся в этих условиях соединений в значительной мере определяется природой катиона, вводимого со щелочью (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>). Это явление обусловлено совокупностью процессов внешнесферного комплексообразования и гидратации катионов щелочных металлов.

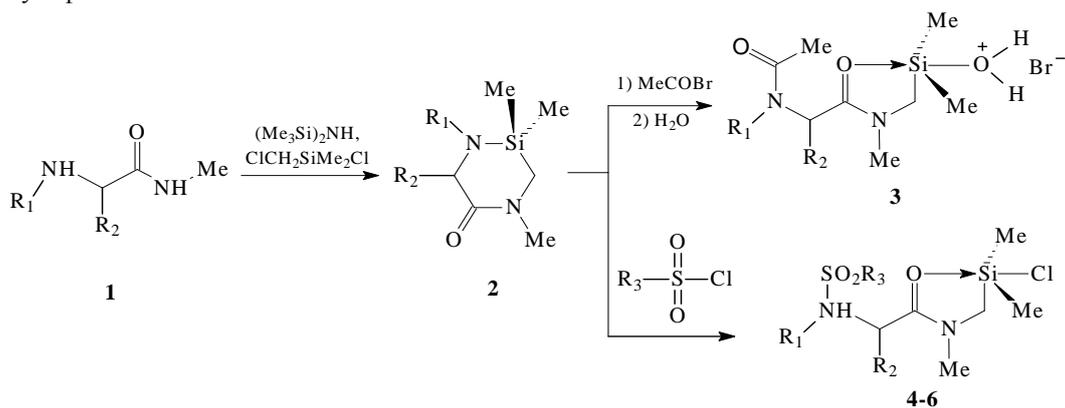
## НОВЫЕ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ И СИНТЕЗ НА ИХ ОСНОВЕ С,О-ХЕЛАТОВ С ФРАГМЕНТОМ ПРОЛИНА И САРКОЗИНА

Николин А.А.<sup>1</sup>, Архипов Д.Е.<sup>2</sup>, Крамарова Е.П.<sup>1</sup>, Шипов А.Г.<sup>1</sup>,  
Корлюков А.А.<sup>2</sup>, Негребцкий В.В.<sup>1</sup>, Бауков Ю.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Российский государственный медицинский университет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия  
nikson111@rambler.ru

Обнаружено, что в результате циклосилилирования *N*-метиламидов пролина и саркозина **1a,b** диметилхлорметилхлорсиланом в присутствии гексаметилдисилазана образуются неизвестные ранее силацикланы — 2-сила-5-пиперазины **2a,b**. Синтетическая полезность пиперазинов **2a,b** продемонстрирована нами на примере их превращения в ионные **3a,b** и нейтральные **4-6** пентакоординированные С,О-хелаты, содержащие в составе хелатного лиганда фрагмент органосульфонил-2-аминокислоты.



$\text{R}_1 = \text{CH}_3, \text{R}_2 = \text{H}$  (**a**),  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = (\text{CH}_2)_3$  (**b**)  
 $\text{R}_3 = \text{C}_6\text{H}_5$  (**4**), *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$  (**5**), *p*- $\text{BrC}_6\text{H}_4$  (**6**)

Так, взаимодействие 2-сила-5-пиперазинов **2a,b** с ацетилбромидом протекает с расщеплением связи Si—N и после перекристаллизации полученных сырых продуктов из влажных растворителей приводит к ионным гидроксониевым комплексам (гидробромидам силанолов) **3a,b**, стабилизированных дополнительным координационным взаимодействием  $\text{O} \rightarrow \text{Si}$ . Комплексы **3a,b** можно рассматривать как продукты первой стадии гидролиза первоначально образующихся бромсиланов. Кремний в комплексах **3a,b** в твердой фазе пентакоординирован, что доказано методами РСА и ЯМР  $^{29}\text{Si}$  (CP/MAS).

Реакцией 2-сила-5-пиперазинов **2a,b** с хлорангидридами аренсульфокислот получены неизвестные ранее нейтральные комплексы пентакоординированного кремния — хлориды **4-6**. Строение соединений **4-6** установлено на основании спектров ИК, ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}$  и результатов РСА.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 09-03-00669, 10-03-00824 и 11-03-00655) в рамках деятельности Научно-образовательного центра РГМУ.

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ ФТАЛОЦИАНИНОВ

Семущкина Г.И.<sup>1</sup>, Мазалов Л.Н.<sup>1</sup>, Крючкова Н.А.<sup>1</sup>, Коротаев Е.В.<sup>1</sup>, Боронин А.И.<sup>2</sup>,  
Гуляев Р.В.<sup>2</sup>, Басова Т.В.<sup>1</sup>, Пляшкевич В.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт неорганической химии Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия  
spectroscopy@mail.ru

Фталоцианиновые комплексы переходных металлов на протяжении многих лет находятся в центре внимания исследователей [ 1-3 ]. Несмотря на то, что они достаточно хорошо изучены (первые работы по металлофталоцианинам относятся к 1930-1940 годам [ 4 ]), интерес к этим соединениям не спадает до сих пор. Прежде всего, это обусловлено перспективностью их практического использования в молекулярной электронике. Соответствующие соединения отличаются высокой термической стабильностью, химической инертностью, а также способностью изменять свойства в широком диапазоне значений. Наличие специфических свойств металлофталоцианинов объясняется сильным  $\pi$ -сопряжением электронной системы лиганда и металла. Физико-химические свойства и электронная структура фталоцианинов существенно зависят от природы центрального иона металла и донорно-

акцепторных характеристик периферийных заместителей. Для выявления влияния центрального атома и заместителей на структуру и свойства фталоцианинов в данной работе методами модельных квантово-химических расчетов, рентгеновской эмиссионной и рентгеноэлектронной спектроскопией было изучено электронное строение  $MPc$ , где  $M - Co, Ni, Cu, Zn$  и  $MPcF_{16}$ , где  $M - Cu$  и  $Co$ .

В настоящей работе получены рентгеновские эмиссионные  $L_{\alpha}$  (переход  $3d \rightarrow 2p$ ) спектры центральных атомов металлов и  $K\alpha$  (переход  $2p \rightarrow 1s$ ) спектры фтора исследуемых соединений. Характер распределения интенсивностей и энергетическое положение рентгеновской эмиссионной  $L_{\alpha 12}$  - линии содержит информацию о структуре верхних занятых молекулярных орбиталей (ВЗМО), построенных с участием  $3d$ -электронов металла. Рентгеновский флуоресцентный  $F K\alpha$  спектр дает информацию об энергетическом положении и о характере участия  $2p$  электронов фтора также в ВЗМО комплекса фталоцианинов. Проведено квантово-химическое исследование ВЗМО рассматриваемых соединений. На основе результатов расчетов проведена интерпретация экспериментальных рентгеновских эмиссионных спектров фталоцианинов переходных металлов и рассмотрен характер электронного взаимодействия между центральным атомом металла и атомами лигандов.

Показано, что для незамещенного фталоцианина цинка и меди, наиболее существенный вклад в образование химической связи металла с соседними атомами углерода и азота вносит  $3dx_y$  орбиталь и при незначительном вкладе  $3dx_z, yz$ . В случае фталоцианинов кобальта и никеля основное участие в связи принимает  $3d_{yz}, xz$  орбиталь металла. Орбитали с участием  $3dz^2$  для незамещенных фталоцианинов меди, кобальта, никеля и цинка, а также фторзамещенного фталоцианина меди являются несвязующими, и локализованы на атоме металла, однако в случае фторзамещенного фталоцианина кобальта  $3dz^2$  - орбиталь принимает участие во взаимодействиях металл-лиганд.

1. Moser F.H., Thomas A.L. *Phthalocyanine compounds*, 1963, 395с
2. Сидоров А.Н. *Ж. струк. химии*. 1973, **14**, 255-261.
3. Кирич И.С. и др. *Журн. неорг. химии*. 1965, **10**, 1951-1953.
4. Симон Ж., Андре Ж.-Ж. *Молекулярные полупроводники*, 1988, 341с.

## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ $Co(II)$ , $Ni(II)$ , $Cu(II)$ , $Zn(II)$ С ФЕНИЛПИРИДИНАМИ И ФЕНИЛАМИНАМИ

Цурупа И.С., Манорик П.А.

*Институт физической химии НАН Украины, г. Киев, просп. Науки 31,  
igortsurupa@ukr.net*

Синтез новых координационных соединений, которые благодаря наличию в них пространственно детерминированных рецепторных групп пригодны для использования в качестве компонентов чувствительных покрытий сенсоров, в частности для селективного определения ароматических и алифатических углеводородов, является актуальной проблемой. Нами были синтезированы координационные соединения (КС) с лигандами, содержащими различные рецепторные группы на пары углеводородов: только ароматические ( $L = 2-, 3-, 4$ -фенилпиридин (2-PP, 3-PP, 4-PP)), или ароматические и алифатические ( $L = 4$ -(3-фенилпропилпиридин) (PPP), 4-фенилпропиламин (PPA) и 4-фенилбутиламин (PBA)). Получены КС состава  $MeL_nX_2$  и  $MeHL_nX_4$  (где  $Me = Co, Ni, Cu, Zn$ ;  $n = 2, 4$ ;  $X = Cl, Br, NO_3, Ac$ ).

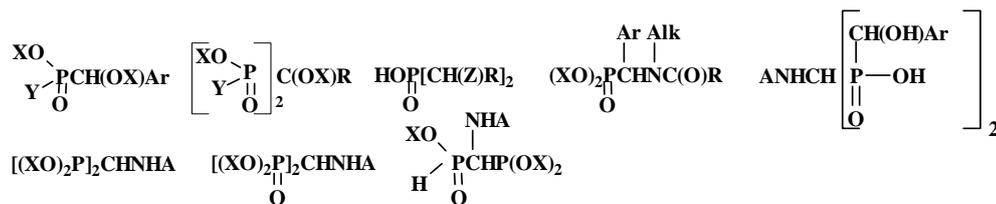
Состав и строение синтезированных КС в растворах  $MeOH$ ,  $EtOH$ ,  $CHCl_3$ ,  $EtCl_2$ ,  $DMCO$ ,  $DMFA$ , толуоле исследованы с использованием методов электронной, ЭПР-, ЯМР-спектроскопии, а также масс-спектрометрии. Состав и строение полученных КС в твердом состоянии исследованы методами термогравиметрии, электронной и ИК- спектроскопии, РФА, РСА. Методами SEM и AFM исследована морфология поверхности монокристаллических и поликристаллических образцов КС. Установлено, что молекулярные кристаллические решетки полученных КС сформированы за счет слабых гидрофобного и стейкинг- взаимодействий, а ионные кристаллические решетки КС - также за счет водородных связей. Упаковка достаточно плотная, поэтому в ней отсутствуют полости и каналы. Все полученные КС  $Zn$  имеют тетраэдрическое строение,  $Ni$  - правильное октаэдрическое, КС  $Co$  имеют как тетраэдрические, так и октаэдрическое строение ( в зависимости от условий синтеза), а КС  $Cu$  - правильное октаэдрическое строение (например  $CuBr_2PPP_4$ ), типа «фонарик» ( $(Cu(PPP)(Ac)_2)_2$ ) или сильно сплющенного тетраэдра ( $CuHPPP_2Cl_4$ ). В растворах  $MeOH$ ,  $EtOH$ ,  $CHCl_3$ ,  $EtCl_2$  строение КС сохраняется, а в растворах  $DMCO$ ,  $DMFA$  и др. КС дисоциируют с образованием сольватов. Для КС  $Co$  наблюдается наличие нескольких форм КС в зависимости от состава растворителя и температуры, например, в смеси  $EtOH-H_2O$  наблюдается постепенный переход от  $CoPPP_2X_2$  к  $CoPPP_4X_2$  или  $CoPPP_2(H_2O)_2X_2$ , где  $X = Cl, Br$ , через смесь этих форм. КС  $Zn(PPP)_2Cl_2$ ,  $Co(PPP)_4Cl_2$ ,  $Zn(PPP)_2Br_2$  и  $Co(PPP)_4Br_2$  изоструктурны ( $T_d$ , пространственная группа  $P 2_1/c$ ). В бромидных комплексах угол между атомами  $Br$  в сравнении с атомами  $Cl$  уменьшается на  $0.64^\circ$  для комплексов  $Zn$  (с 120.11 до 119.47), однако увеличивается угол между атомами азота на  $1.99^\circ$  (с 106.67 до 104.68), а для КС  $Co$  угол между атомами брома в сравнении с атомами хлора уменьшается на  $1.82^\circ$  (с 118.68 до 116.86), причем угол между атомами азота остается неизменным (108.41). Для этих КС

уменьшение угла Br-Me-Br в сравнении с Cl-Me-Cl можна объяснить увеличением расстояний Me-Br и Br-Br ( $d \text{ Cl-Cl} = 3.86 \text{ \AA}$ ,  $d \text{ Br-Br} = 4.071 \text{ \AA}$ ,  $d \text{ Co-Cl} = 2.24 \text{ \AA}$ ,  $d \text{ Co-Br} = 2.38 \text{ \AA}$ ). КС  $\text{Co}(\text{PPP})_4\text{Cl}_2$ ,  $\text{Co}(\text{PPP})_4\text{Br}_2$ ,  $\text{Ni}(\text{PPP})_4\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ni}(\text{PPP})_4\text{Br}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{PPP})_4\text{Br}_2$  изоструктурны (простр. гр. P-1) и имеют правильное октаэдрическое строение, связи Me-Br ( $2.62 \text{ \AA}$ ) немного вытянуты в сравнении с Me-Cl ( $2.24 \text{ \AA}$ ). КС  $\text{Co}(\text{PPP})_4(\text{NO}_3)_2$  имеет искаженное октаэдрическое строение (аксиальные атомы кислорода создают между собой угол  $168^\circ$ ). Структура  $\text{Cu}(\text{HPPP})_2\text{Cl}_4$  и  $\text{ZnCl}_4(4\text{-HPP})_2$  с ионной кристаллической решеткой стабилизирована ионной  $\text{NH}^+ - \text{MeCl}_4^{2-}$  и водородной связями между протоном пиридинового азота и атомом Cl (длины связей N-H...Cl равны соответственно  $0.86\text{-}2.36\text{...}3.135 \text{ \AA}$  и  $0.86\text{-}2.60\text{...}3.290 \text{ \AA}$ ). КС  $\text{ZnCl}_4(4\text{-HPP})_2$  имеет тетраэдрическое строение (прост. гр. C 2/c) (углы  $106.37\text{-}113.96^\circ$ ), а  $\text{CuHPPP}_2\text{Cl}_4$  - сильно сплющенного тетраэдра (прост. гр. A b a 2) (углы  $96.87^\circ - 138.01^\circ$ ). Кристаллическая решетка  $\text{Zn}(\text{PPP})_2\text{Cl}_2$  стабилизирована за счет стекинг-взаимодействия между фенильным кольцом одной молекулы комплекса и пиридиновым кольцом соседней, угол между плоскостями колец –  $3.55^\circ$ , расстояние между ними –  $3.90 \text{ \AA}$ .  $\text{CoCl}_2(3\text{-PP})_4$  и  $\text{NiCl}_2(3\text{-PP})_4$ , как и КС аналогичного состава с PPP, имеют правильное октаэдрическое строение, но из-за отсутствия гибкого пропилового мостика они имеют другую прост. группу (C 2/c) и в них отсутствует стекинг-взаимодействие между ароматическими кольцами фенилпиридина.  $\text{ZnCl}_2(3\text{-PP})_2$ , как и  $\text{ZnCl}_2(\text{PPP})_2$ , имеет тетраэдрическое строение (прост. гр. P<sub>2</sub>/c), но его элементарная ячейка сильно отличается. Здесь, как и в случае КС Co и Ni, также отсутствует стекинг-взаимодействие. Основываясь на полученных результатах отработаны процедуры формирования чувствительных покрытий сенсоров на пары углеводородов. Показано, что строение КС существенно влияет на основные сенсорные характеристики чувствительных покрытий, полученных с использованием этих КС.

### НОВЫЕ ГИДРОКСИ- И АМИНОМЕТИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ МОНО- И ДИФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ КИСЛОТ - ЭФФЕКТИВНЫЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛИ В РЯДУ ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ ГАЛОГЕНИДОВ

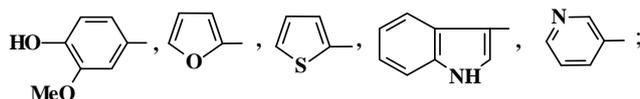
Прищенко А.А., Ливанцов М.В., Новикова О.П., Ливанцова Л.И., Петросян В.С.  
 Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет,  
 Москва, 119991, Россия  
 aprishchenko@yandex.ru

Функционализированные гидрокси- и аминотимильные производные моно- и дифосфорсодержащих кислот являются фосфорорганическими аналогами гидрокси(амино)карбоновых кислот и природных пирофосфатов и широко используются в качестве эффективных лигандов и биологически активных веществ. Нами разработаны удобные методы синтеза новых типов этих веществ с использованием высокорекреакционноспособных синтонов – триметилсилиловых эфиров кислот трехвалентного фосфора и функционализированных карбонильных соединений, включающих ароматические, гетероциклические и ненасыщенные фрагменты [1].



R = MeCH=CH, Me(CH=CH)<sub>2</sub>, PhCH=CH, Me(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>, Ph, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Py;

Ar = Ph, 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-Me<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-MeOOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-НОС<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-НОС<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-НООС<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,



X = H, Et, Me<sub>3</sub>Si, Na; Y = H, OX, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ph, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Py, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOX, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>N<sup>+</sup>(C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>), n = 1,2;

Z = OH, NHR, N(R)Ac, N(R)C(O)(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>Me; A = H, Me<sub>3</sub>Si, Ar.

Полученные соединения представляют интерес как перспективные полидентатные лиганды и новые антиоксиданты, обладающие множественным механизмом антиокислительного действия. Нами изучено комплексобразование разнообразных оловоорганических галогенидов с рядом аминзамещенных моно- и дифосфорсодержащих соединений, представленных выше. Методами ЯМР <sup>31</sup>P и <sup>119</sup>Sn показано, что дифосфорсодержащие соединения образуют с соединениями олова преимущественно хелатные комплексы, и лишь некоторые из них образуют полимерные аддукты. Полученные комплексы проявляют

противоопухолевую активность *in vitro* в концентрациях  $10^{-6}$  –  $10^{-5}$  М по отношению к клеткам рака легкого NCI-H522.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты 11-03-00402 и 11-03-00414.

1. A.A. Prishchenko, M.V. Livantsov, O.P. Novikova, L.I. Livantsova, V.S. Petrosyan *Heteroatom Chemistry*, 2008, **19**, 352-359; 2009, **20**, 319-324; 2010, **21**, 361-367.

### ГЕТЕРОЯДЕРНЫЙ ФОСФОНАТНЫЙ КОМПЛЕКС ЖЕЛЕЗО(III)-ЛИТИЙ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

Бурковская Н.П., Никифорова М.Е., Александров Г.Г., Кискин М.А.,  
Сидоров А.А., Новоторцев В.М., Еременко И.Л.

Учреждение *Российский академии наук Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова*  
РАН, 119991, ГСП-1, Ленинский просп., 31, Москва, Россия  
E-mail: burkovskaya.n@gmail.com

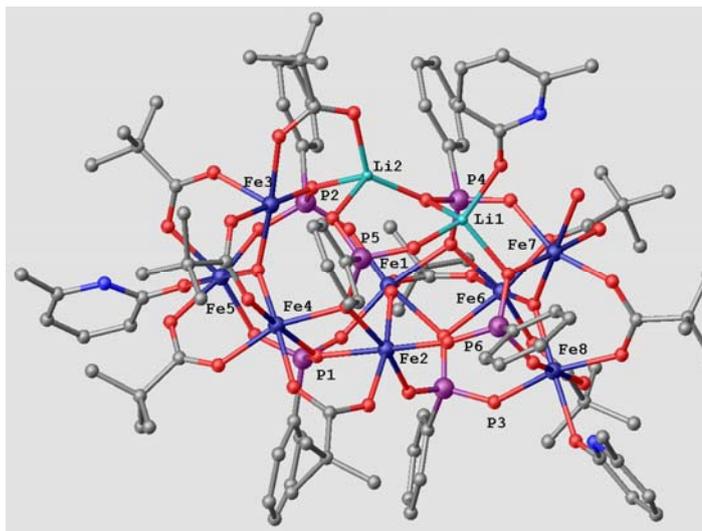
Исследованию структуры, свойств и методов синтеза металлофосфонатных комплексов посвящено достаточное количество работ. Пристальный интерес к этому классу соединений объясняется использованием материалов на их основе в различных областях науки и техники [1].

Фосфонатные дианионы  $\text{RPO}_3^{2-}$  являются перспективными структурообразующими блоками в процессах сборки полиядерных архитектур. Однако развитие исследований металлофосфонатов заметно сдерживается из-за низкой растворимости комплексов. Решением проблемы синтеза и направленного выделения полиядерных соединений переходных металлов с фосфонатными мостиками может быть использование приемов сборки молекул, где предполагается формирование структур, содержащих помимо фосфонатных анионов другие лиганды, обеспечивающие растворимость образующихся кластеров [2]. В этом случае дополнительное введение анионов пивалиновой кислоты, обладающих объемистыми *трет*-бутильными заместителями, и 6-метил-2-гидроксипиридина позволило выделить растворимое в органических растворителях гетероядерный комплекс железо(III)-литий ранее неизвестного строения.

Полученный комплекс исследован методами термогравиметрического, элементного анализа, а также ИК-спектроскопии. Строение выделенного комплекса охарактеризовано методом РСА. По данным анализов комплекс имеет молекулярное строение.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 11-03-00642, 10-03-90410), Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (гранты МК-1185.2011.3, НШ-3672.2010.3), Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК-14.740.11.0363) и Российской академии наук.

1. A. Clearfield, K.D. Karlin. *Progress in Inorganic Chemistry*, 1998, 47, 371-510.
2. Stuart Langley et al. *Dalton Trans.*, 2009, 3102–3110.



Молекулярное строение гетероядерного комплекса  $[(\text{H}_2\text{O})\text{Fe}_8\text{Li}_2(\text{O})_3(\text{Piv})_{11}(\text{PhPO}_3)_3(\text{PhPO}_3\text{H})_3(\text{L})_3] \cdot 4\text{MeCN}$ , где L=6-метил-2-гидроксипиридин

### THE LANTHANIDE COMPLEXES WITH METACROILACETOPHENON

Berezhnytska A.S.,<sup>1</sup> Trunova E.K.,<sup>1</sup> Ivakha N.B.,<sup>1</sup> Gudima A.O.,<sup>1</sup> Rusakova N.V.,<sup>2</sup> Fedorov Ya.V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>V.I. Vernadsky . *Institute of General and Inorganic Chemistry NAS Ukraine*,  
Kiev, Ukraine, olekberez@rambler.ru

<sup>2</sup>A.V. Bogatsky A.V. *Physico-Chemical Institute NAS Ukraine, Odessa, Ukraine*

Organic rare earth (RE) complexes comprising a central trivalent ion with organic ligands attached to it are typical emissive materials that can meet the required emission wavelength for photonic communication applications. Organic emissive materials in the visible region have already established their solid position in the display application field owing to their successful use in organic electroluminescence devices. In addition to the

development of organic emissive materials and devices in the infrared region has started recently, stimulated by innovations in communication networks based on photonic technologies. The unique luminescent properties of complexes render them appropriate for a host of applications such as display devices, solid state lighting (including OLEDs).

This is due to the fact that these compounds are phosphorescent, and has the quantum yield of luminescence about 100%. It is important that energy is not only transmitted from ligand to central ion, but postponed it back. This difference between the ligand triplet level and the level rare earth elements must be in the range 2500-3500  $\text{cm}^{-1}$ . It is also important to avoid cancellation of luminescence, which is due to fluctuations of different groups, in particular OH group of water. In this cause is important to obtain the coordinately saturated compounds that do not contain a of coordination water. One of the most priority classes of compounds are  $\beta$ -diketonates of metals which have high thermal stability, volatility (which gives opportunity to obtain thin films), variability their properties due to possible insertion of additional ligand, high monochrome radiation and high quantum efficiency.

The purpose of investigation was synthesis and investigation of  $\beta$ -diketonates of RE elements.

In order to obtain the coordinated saturated compounds was synthesized adducts with phenanthroline. We have admitted that the introduction of the additional ligand complex will prevent luminescence quenching of the hydroxyl groups of water. It is known from the literature [1] that the formation of adducts prevents hydrolysis and oligomerization of a RE  $\beta$ -diketonates. As objects of study was selected lanthanide complexes of (Er, Nd, Gd, Pr, Eu) with 2-methyl-5-phenyl-penten-1-2,4-dione (mphpd).

The composition of the complexes and adducts was confirmed by chemical analysis. The structure of the synthesized complexes and adducts were determinates with IR, electronic spectroscopy and diffuse reflectance spectroscopy. The luminescent properties by emission spectroscopy studied.

The composition of the complexes  $\text{Ln}(\beta\text{-dik})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , and the adducts  $\text{Ln}(\beta\text{-dik})_3\text{phen}$  was identified. By IR spectroscopy have been investigated all the synthesized complexes and adducts. It is shown that in the range 1550-1600  $\text{cm}^{-1}$  is presented stretching vibrations of CO and CC, which confirms the bidentate cyclic ligand coordinated to the metal ion. Frequency  $\nu(\text{Ln-O})$ , compared with the acetylacetonate somewhat shifted to shorter wavelengths ( $\sim 420 \text{ cm}^{-1}$ ), which indicates an increase in connection with the metal ligand.

The results of emission spectrometry showed that the intensity of the 4f-luminescence of lanthanide ions in adducts with  $\beta$ -diketones indicates that the insertion of donor ligands contributes to its increase in 3 - 5 times.

1. N.P. Kuz'mina, A.V. Mironov, A.Yu. Rogachev, *Russ.khim.zhur.*, 2004, **XLVIII**(1), 15-23.

### НОВЫЕ МЕТАЛЛОХЕЛАТЫ ЦИНКА(II), МЕДИ(II) И УРАНИЛА(VI) НА ОСНОВЕ 1,3-БИС(3-КАРБОКСИ САЛИЦИЛИДЕН) 1,3-ДИАМИНОПРОПАНОЛА-2

Щербakov И.Н.<sup>1</sup>, Туполова Ю.П.<sup>1</sup>, Попов Л.Д.<sup>1</sup>, Левченков С.И.<sup>2</sup>, Супоницкий К.Ю.<sup>3</sup>, Маевский О.В.<sup>1</sup>, Мищенко А.В.<sup>1</sup>, Луков В.В.<sup>1</sup>, Коган В.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

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

<sup>3</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия  
shcherbakov@sfedu.ru

Основания Шиффа на основе 3-формилсалициловой кислоты являются полидентатными лигандными системами, строение которых обуславливает возможность получения как гомо-, так и гетероядерных металлохелатов с обменно-связанными парамагнитными центрами [1-2]. Нами синтезирован бис-азометин **1** ( $\text{H}_5\text{L}$ ) и биядерные комплексы Zn(II), Cu(II) и уранила(VI) на его основе. Состав и строение соединений установлены на основании данных элементного анализа, ИК,  $^1\text{H}$  ЯМР, электронной спектроскопии, магнетохимии и рентгеноструктурного анализа. В рамках теории DFT проведено квантово-химическое моделирование пространственного строения  $\text{H}_5\text{L}$  и расчет констант ионизации.

Взаимодействием бис-азометина **1** с ацетатом уранила(VI) получен биядерный металлохелат состава  $[(\text{UO}_2)_2\text{H}_2\text{L}(\text{OH})(\text{DMSO})_2]$  (рис. 1). Изучены спектры поглощения и люминесценции комплекса в растворе в ДМСО.

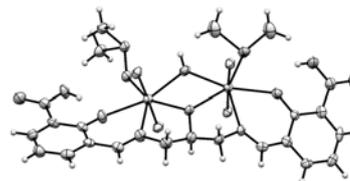
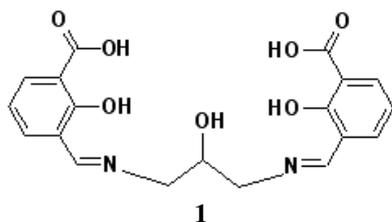


Рис. 1. Структура биядерного комплекса уранила(VI)

При взаимодействии азометина **1** с солями Zn(II) и Cu(II) получены металлохелаты состава  $[M_2(HL)]$ , где  $HL^{4-}$  – четырехжды депротонированная форма лиганда. На основании экспериментальных данных и квантово-химических расчётов предположено, что в комплексах Zn(II) и Cu(II) алкоксильная группа не депротонируется и не принимает участия в координации. Комплекс меди(II) характеризуется сильным обменным взаимодействием антиферромагнитного типа. Величина обменного параметра, рассчитанная в изотропном приближении ГДВФ, составляет  $-650 \text{ см}^{-1}$ , что указывает на плоское строение обменного фрагмента. Проведено квантово-химическое моделирование обменного взаимодействия в комплексе Cu(II) в рамках метода «нарушенной симметрии» в предположении сильного перекрытия магнитных орбиталей. Вычисленная величина  $2J$  ( $-625 \text{ см}^{-1}$ ) близка к экспериментальной. Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (г/к № П1362).

1. K. Ikeda, M. Ohba, H. Okawa. *Dalton. Trans.*, 2001, **20**, 3119-3124.
2. O. Kahn, J. Galy, Y. Journaux et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 2165-2176.

### КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ НАРУШЕННОЙ СИММЕТРИИ ОБМЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ КОМПЛЕКСОМ МЕДИ(II) и $TCNQ^{\bullet-}$

Щербаков И.Н.<sup>1</sup>, Туполова Ю.П.<sup>1</sup>, Попов Л.Д.<sup>1</sup>, Левченков С.И.<sup>2</sup>, Маевский О.В.<sup>1</sup>, Луков В.В.<sup>1</sup>, Коган В.А.<sup>1</sup>, А.Цатурян<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup> Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия  
shcherbakov@sfedu.ru

Весьма интересными с точки зрения дизайнера новых магнитоактивных материалов являются гетероспиновые супрамолекулярные системы, включающие в себя комплексы переходных металлов и устойчивые органические радикалы (например,  $TCNQ^{\bullet-}$  и  $TCNE^{\bullet-}$ ), которые выполняют функцию трансляции обменного взаимодействия между парамагнитными ионами переходных металлов, объединяя их в протяженные пространственные структуры.

С целью выявления наиболее вероятных изомеров продукта взаимодействия комплекса меди(II) Cu(salen) (N,N'-бис-(салицилиден)этилендиимината меди) и анион-радикала  $TCNQ^{\bullet-}$  и их обменных параметров было предпринято квантово-химическое моделирование методом «нарушенной симметрии» DFT-BS (B3LYP/6-311G(d)).

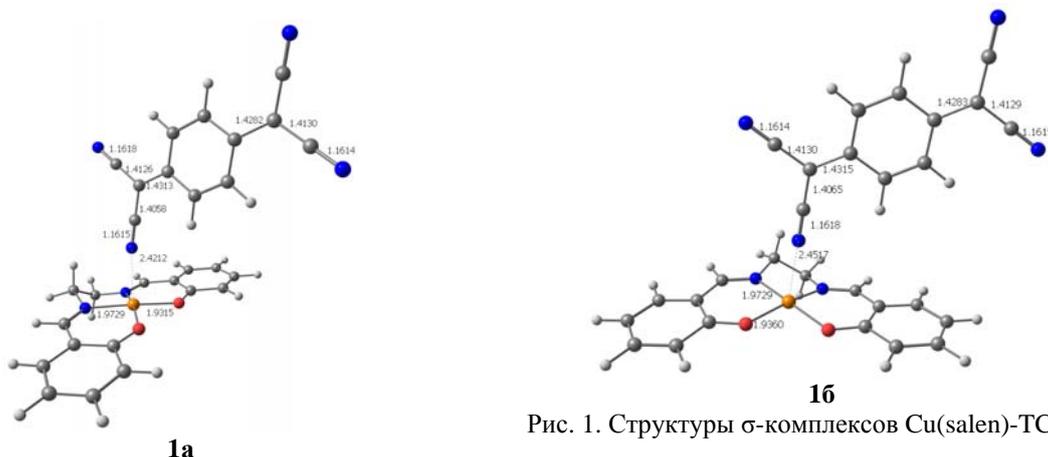


Рис. 1. Структуры  $\sigma$ -комплексов Cu(salen)- $TCNQ^{\bullet-}$

В соответствии с полученными результатами,  $\pi$ -комплекс, соответствующий параллельно ориентированным относительно друг друга плоскостям молекулы Cu(salen) и анион-радикала, не отвечает минимуму на ППЭ. Устойчивыми оказались лишь  $\sigma$ -комплексы, структура которых приведена на рис. 1, которые отличаются поворотом  $TCNQ$  вокруг линии  $Cu \cdots N$  на угол  $90^\circ$ . Энергии изомеров практически одинаковы, однако геометрические параметры несколько различаются. Образование комплекса сопровождается переносом электронной плотности между фрагментами (суммарный заряд на Cu(salen) равен  $-0,0169$ , на  $TCNQ$  -  $-0,9831$  как в состоянии с  $S=1$ , так и в состоянии  $S=0$ ). Спиновая плотность в обоих состояниях близка к  $\pm 1$ . Изомеры **1a** и **16** характеризуются ферромагнитным обменным взаимодействием с вычисленной величиной  $2J$  порядка  $+4,5 \text{ см}^{-1}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 10-03-91171-ГФЕН\_a).

## ЛОКАЛЬНОЕ АТОМНОЕ ОКРУЖЕНИЕ Cu, Ni, Co И Pd В МЕТАЛЛОХЕЛАТАХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ И АРОМАТИЧЕСКИХ ГИДРОКСИАЗОЛИГАНДОВ ПО EXAFS И XANES ДАННЫМ

Власенко В.Г.<sup>1</sup>, Машенко С.А.<sup>2</sup>, Ураев А.И.<sup>2</sup>, Зубавичус Я.В.<sup>3</sup>, Бурлов А.С.<sup>2</sup>, Гарновский Д.А.<sup>2</sup>,  
Коршунова Е.В.<sup>2</sup>

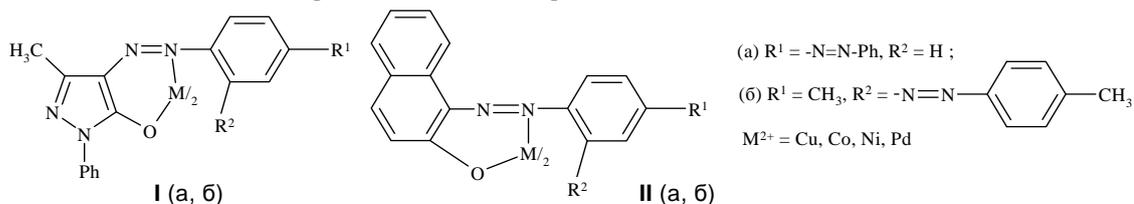
<sup>1</sup>НИИ физики ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия

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

<sup>3</sup>РЦ Курчатовский институт, г. Москва

v\_vlasenko@rambler.ru

Локальное атомное окружение атомов Cu, Ni, Co и Pd в серии металлохелатов **I** и **II** было исследовано путем анализа EXAFS И XANES рентгеновских спектров поглощения.



Рентгеновские Cu, Ni, Co и Pd К-края поглощения получены в режиме пропускания на EXAFS-спектрометре станции «Структурного материаловедения» в Курчатовском синхротронном центре (г. Москва).

На основе проведенного анализа XANES К-краев меди, никеля, кобальта и палладия в металлохелатах **I** и **II** сделаны выводы о симметрии координационных узлов в исследованных металлохелатах. Показано, что амплитуда предкраевой особенности рентгеновских спектров, происхождение которой обусловлено p-d смешиванием АО металла, зависит от положения азофенильного фрагмента в лиганде и может служить критерием дополнительной координации атомов азота азогруппы в случае орто-положения, например, для металлохелатов никеля и кобальта. Для всех металлохелатов меди и палладия реализуется искаженная тетраэдрическая или плоская координация вне зависимости от орто- или пара-положения азофенильного фрагмента в лигандах.

Из анализа EXAFS краев поглощения получены количественные параметры локального атомного окружения в комплексах: координационные числа, длины связей до ближайших соседей и факторы Дебая-Валлера.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №10-03-00434а, №11-03-00475а) и грантов президента РФ МК-170.2011.3, НШ-3233.2010.3.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ В МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСАХ МЕДИ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПОГЛОЩЕНИЯ

Власенко В.Г.<sup>1</sup>, Фам Нгок Чъяу<sup>1</sup>, Ураев А.И.<sup>2</sup>, Зубавичус Я.В.<sup>3</sup>, Бурлов А.С.<sup>2</sup>, Коршунова Е.В.<sup>2</sup>

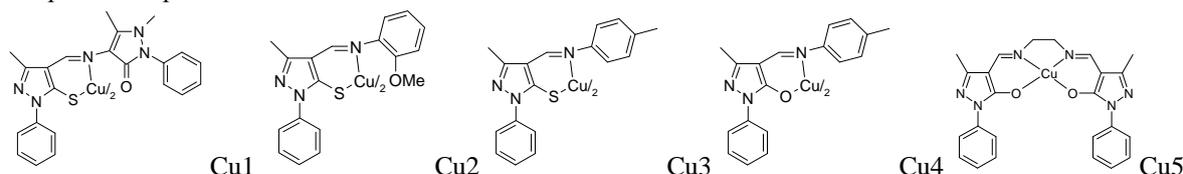
<sup>1</sup>НИИ физики ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия

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

<sup>3</sup>РЦ Курчатовский институт, г. Москва

v\_vlasenko@rambler.ru

С целью моделирование структурных и спектральных характеристик природных негемовых металлопротеинов был синтезирован ряд новых металлокомплексов меди Cu1-Cu5. В настоящей работе проведено исследование локального атомного окружения ионов меди в этих металлокомплексах методом спектроскопии рентгеновского поглощения.



Рентгеновские Cu К-края поглощения получены в режиме пропускания на EXAFS-спектрометре станции «Структурного материаловедения» в Курчатовском синхротронном центре (г. Москва).

На основе анализа особенностей XANES металлокомплексов показано, что симметрия окружения ионов меди в этих соединениях тетраэдрическая разной степени искажения. Энергетические сдвиги положения

края рентгеновских спектров поглощения и предкраевых пиков, интенсивность основного максимума «белой линии» для Cu4-Cu5 обусловлены степенью окисления ионов меди в этих соединениях.

Количественные характеристики ближайшего атомного окружения атомов меди в металлокомплексах Cu1-Cu5 были найдены из анализа EXAFS CuK-краев этих соединений. Проведенная многосферная подгонка позволила получить параметры локального атомного окружения ионов меди (R-межатомные расстояния, N- координационное число,  $\sigma^2$ - фактор Дебая-Валлера) для нескольких ближайших координационных сфер.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №10-03-00434а, №11-03-00475а) и грантов президента РФ МК-170.2011.3, НШ-3233.2010.3.

## ГЕРМИЛЕНЫ КАК ЛИГАНДЫ В КОМПЛЕКСАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Хуан М.М.<sup>1</sup>, Киреенко М.М.<sup>1</sup>, Джеваков П.Б.<sup>1</sup>, Зайцев К.В.<sup>1</sup>, Чураков А.В.<sup>2</sup>, Карлов С.С.<sup>1</sup>, Зайцева Г.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

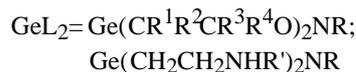
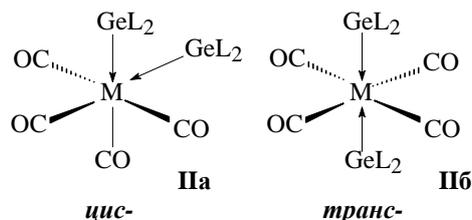
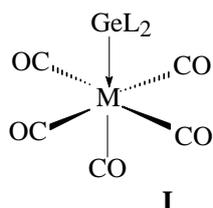
<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

marinakireenko@rambler.ru

В последнее время большое внимание привлекают исследования комплексов переходных металлов со стабилизированными карбенами [1]. Такой интерес обусловлен тем, что карбены являются изолябальными аналогами таких широко используемых в координационной химии лигандов как фосфины. С этой точки зрения получение и исследование комплексов с новыми карбенами представляется весьма важным. Тяжелыми аналогами карбенов являются гермилены, к тому же использование соединений германия в формальной степени окисления +2 в качестве лигандов в химии комплексов переходных металлов изучено в меньшей степени, чем в случае других тяжелых аналогов (силиленов и станиленов). В качестве лигандов нами были выбраны гермилены, стабилизированные дополнительным внутримолекулярным взаимодействием [2].

В ходе данной работы были получены карбонильные комплексы переходных металлов, содержащие гермиленовые лиганды. Было установлено, что в зависимости от природы переходного металла образуются либо монозамещенные (I), либо дизамещенные карбонильные комплексы (II). Причем, в зависимости от структуры, гермиленовые лиганды в комплексах могут располагаться в *цис*- (IIa) или *транс*- положении (IIб) друг относительно друга.

Строение полученных соединений в растворе установлено методами спектроскопии ЯМР. Структуры 2 полученных в настоящей работе соединений изучены методом рентгеноструктурного анализа (РСА).



Координационный полиэдр центрального атома представляет собой октаэдр, (КЧ=6). Координационное число атомов германия в составе гермиленовых лигандов равно четырем.

1. G. Tavcar, S.S. Sen, R. Azhakar, A. Thorn, H.W. Roesky. *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 10199-10202.
2. M.M. Huang, E.K. Lermontova, K.V. Zaitsev, A.V. Churakov, Y.F. Oprunenko, J.A.K. Howard, S.S. Karlov, G.S. Zaitseva. *J. Organomet. Chem.*, 2009, **694**, 3828-3832.

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА ПАЛЛАДИЯ С ЗАМЕЩЕННЫМ ДИАЛКАНОЛАМИНОМ

Киреенко М.М.<sup>1</sup>, Зайцев К.В.<sup>1</sup>, Чураков А.В.<sup>2</sup>, Карлов С.С.<sup>1</sup>, Зайцева Г.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

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

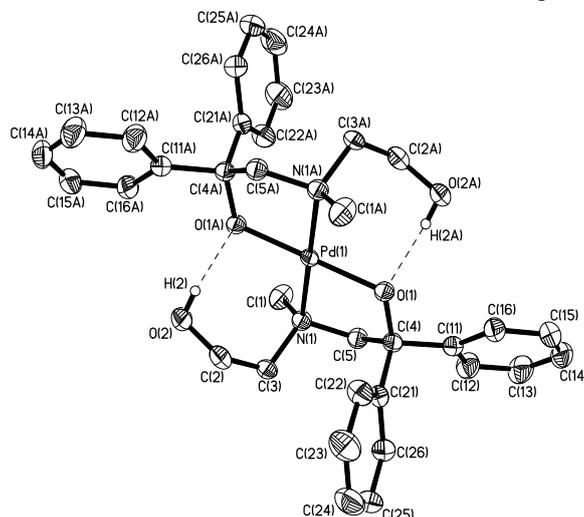
marinakireenko@rambler.ru

Комплексы переходных металлов подгруппы платины, в частности фосфиновые комплексы палладия, являются катализаторами многих органических превращений. Вследствие изолябальности карбенов фосфинам в последнее время широко исследуются комплексы переходных металлов, содержащих в качестве лигандов карбены, а также их тяжелые аналоги (гермилены и станилены) [1]. В нашей

## Секция 1

лаборатории сравнительно недавно был получен ряд стабильных гермиленов на основе диэтаноламинов, замещенных по атомам углерода. Нам представлялось интересным исследовать такие тяжелые аналоги карбенов в качестве лигандов в комплексах палладия. Одна из возможных схем синтеза подобных комплексов – взаимодействие производных  $\text{Pd}^{2+}$  с гермиленами, в ходе которого гермилен является и лигандом, и восстановителем.

Однако при взаимодействии гермилена  $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})(\text{CH}_2\text{CPh}_2\text{O})\text{Ge}$  с ацетатом палладия (II) в результате переметаллирования был получен комплекс  $\text{Pd}^{2+}$  с замещенным диэтаноламином. Кристаллическая структура этого соединения была исследована методом рентгеноструктурного анализа.



Координационный полиэдр атома палладия представляет собой плоский квадрат, в котором лиганды находятся в *транс*-положении. При этом в молекуле комплекса наблюдаются водородные связи между атомом водорода одной молекулы диалканоламина и атомом кислорода другой молекулы лиганда.

1. М. Bierenstiel, E.D. Cross. *Coord. Chem. Rev.*, 2011, **255**, 574-590.

## СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ТРИСДИКЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ С ЛИГАНДАМИ ПИРИДИНОВОГО РЯДА

Фомина М.В.<sup>1</sup>, Лыпенко Д.А.<sup>2</sup>, Мальцев Е.И.<sup>2</sup>, Позин С.И.<sup>2</sup>, Алфимов М.В.<sup>1</sup>, Громов С.П.<sup>1</sup>

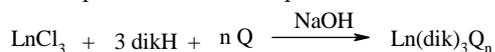
<sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Центр фотохимии РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии

им. А.Н. Фрумкина, Москва, Россия

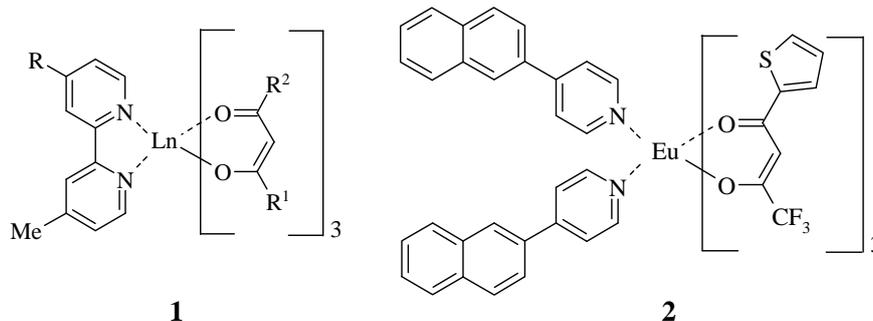
fomina@photonics.ru

Взаимодействием хлорида  $\text{Eu(III)}$  или  $\text{Tb(III)}$  ( $\text{LnCl}_3$ ) и  $\beta$ -дикетона ( $\text{dikH}$ ) с пиридинсодержащим лигандом  $\text{Q}$  в присутствии гидроксида натрия были синтезированы комплексы формулы **1** и **2**



$n = 1, 2; \text{Ln} = \text{Eu(III)}, \text{Tb(III)}$

Все комплексы были синтезированы с хорошими выходами (40-88%).



$\text{R} = \text{Me}, 2\text{-нафтил}; \text{R}^1 = \text{Me}, 2\text{-тиенил}, \text{Ph}; \text{R}^2 = \text{CF}_3, \text{Ph}; \text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$

Строение полученных соединений подтверждено данными элементного анализа.

## Секция 1

Молекулярная структура комплексов Eu(III) и Tb(III) была определена методом рентгеноструктурного анализа.

Были исследованы спектрально-абсорбционные и спектрально-люминесцентные свойства полученных комплексов в ацетонитриле. Максимумы длинноволновых полос поглощения находятся в области 330 – 350 нм для комплексов европия и в области 280 – 290 нм для комплекса тербия. Молярные коэффициенты экстинкции в максимумах полос поглощения составляют 50000 – 70000 л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. В спектре люминесценции у каждого комплекса имеется несколько узких пиков. У европиевых комплексов они расположены в желто-красной области, у тербиевого - в зелено-голубой области. Величины квантовых выходов достигают десятков %, что указывает на эффективную передачу энергии от органических лигандов на катион лантанида.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН.*

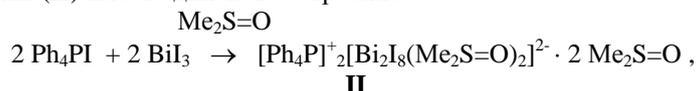
### РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОДИДА ТЕТРАФЕНИЛФОСФОНИЯ С ИОДИДОМ ВИСМУТА В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ

Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., Давыдова О.А.

*Благовещенский государственный педагогический университет, Благовещенск, Россия*

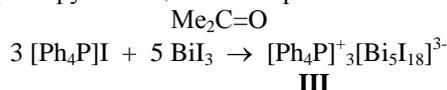
*vvsharutin@rambler.ru*

В настоящей работе исследованы реакции иодида тетрафенилфосфония с иодидом висмута в диметилсульфоксиде в различных мольных соотношениях. При мольном соотношении 2:1 в диметилсульфоксиде был выделен комплекс  $[\text{Ph}_4\text{P}]^+_2[\text{BiI}_5(\text{Me}_2\text{S}=\text{O})]^{2-}$  (**I**), в котором молекула растворителя входит в координационную сферу металла в анионе. При соотношениях 1:1, 1:1.5, 1:2 комплекс присоединения (**II**) имеет одинаковое строение:

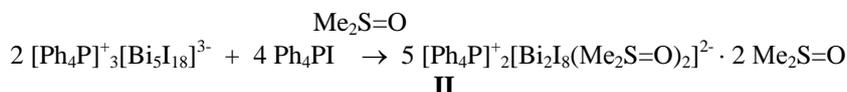


т. е. увеличение концентрации трииодида висмута не приводит к усложнению аниона.

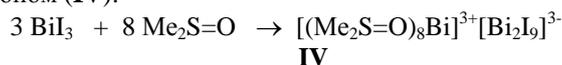
В то же время  $\text{Ph}_4\text{PI}$  и  $\text{BiI}_3$  реагируют в ацетоне с образованием комплекса (**III**):



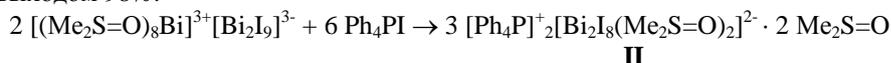
Комплекс III в растворе диметилсульфоксида взаимодействует с  $\text{Ph}_4\text{PI}$  (1:2 мольн.) с образованием комплекса II:



Найдено, что взаимодействие диметилсульфоксида с  $\text{BiI}_3$  не ограничивается сольватацией катиона висмута в растворе. При удалении растворителя из раствора выпадают оранжевые кристаллы ионного комплекса с биядерным анионом (**IV**):



Реакция комплекса IV с  $\text{Ph}_4\text{PI}$  в диметилсульфоксиде также приводит к образованию комплекса II с выходом 98%.



По данным РСА, в анионах комплексов I-IV с различным дизайном атомы висмута имеют искаженную октаэдрическую координацию. В катионе  $[(\text{Me}_2\text{S}=\text{O})_8\text{Bi}]^{3+}$  восемь молекул диметилсульфоксида координируются через атомы кислорода (Bi-O 2.365(6)-2.509(6) Å), углы OBiO изменяются в интервале 68.8(2)°-100.6(3)°.

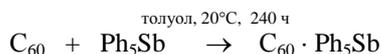
### КОМПЛЕКС ФУЛЛЕРЕНА С ПЕНТАФЕНИЛСУРЬМОЙ

Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С.

*Благовещенский государственный педагогический университет, Благовещенск, Россия*

*vvsharutin@rambler.ru*

Взаимодействием фуллерена и пентафенилсурьмы (1:1 мольн.) в толуоле синтезирован комплекс  $\text{C}_{60} \cdot \text{Ph}_5\text{Sb}$  (I), представляющий собой мелкокристаллический порошок черного цвета, плохо растворимый в ароматических углеводородах:



Об образовании комплекса свидетельствует изменение окраски раствора и отсутствие в растворе пентафенилсурьмы (ТСХ). Данные элементного анализа позволяют сделать вывод об отсутствии в составе комплекса молекул растворителя.

Присутствие в ИК-спектре I полос поглощения при 527, 577, 1182, 1429 см<sup>-1</sup>, характерных для ИК-спектра фуллерена (526, 576, 1183, 1429 см<sup>-1</sup>) указывает на наличие остова фуллерена в I. В то же время совпадение положения и формы полос в ИК-спектрах комплекса I (3050, 1474, 1477 см<sup>-1</sup>) и пентафенилсурьмы (3050, 1475 см<sup>-1</sup>) свидетельствует о присутствии в комплексе пентафенилсурьмы. Отсутствие изменений частоты полос поглощения позволяет сделать вывод о том, что перераспределения электронной плотности при образовании комплекса не происходит.

Можно предположить, что в комплексе I взаимодействие пентафенилсурьмы, имеющей форму квадратной пирамиды, с фуллереном осуществляется по π-π-типу за счет практически параллельного расположения одного из фенильных колец Ph<sub>5</sub>Sb и шестичленного фрагмента молекулы фуллерена C<sub>60</sub>, как это наблюдается в комплексе фуллерена с трифенилсурьмой [1].

Строение комплекса I, как мы полагаем, можно представить следующим образом (рис. 1):

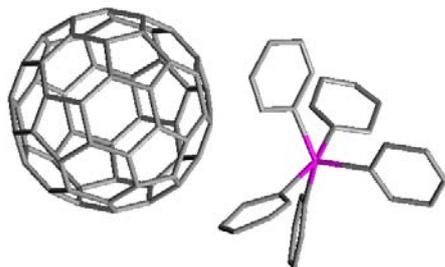
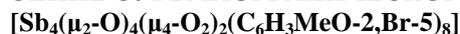


Рис. 1. Предполагаемое строение аддукта пентафенилсурьмы с фуллереном.

1. M. Fedurco, M.M. Olmstead, W.R. Fawcett. *Inorg. Chem.*, 1995, V.34, P.390-392.

### СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ СУРЬМАОРГАНИЧЕСКОГО ПЕРОКСИДА

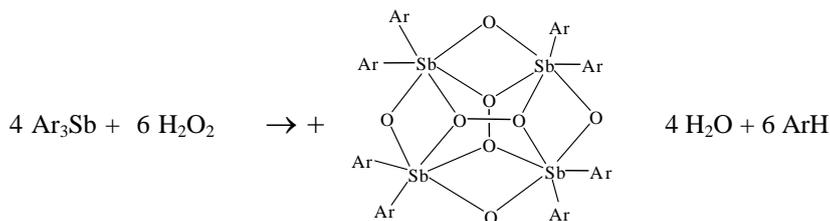


Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., Чагарова О.В.

Благовещенский государственный педагогический университет, Благовещенск, Россия

vvsharutin@rambler.ru

Известно, что пероксиды окисляют трифенилсурьму до оксида Ph<sub>3</sub>SbO [1], а тримезитилсурьму – до гидроксида (2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Sb(OH)<sub>2</sub> [2]. Нами установлено, что взаимодействие *трис*(2-метокси,5-бромфенил)сурьмы с пероксидом водорода в растворе эфира или диоксана приводит к образованию сурьмаорганического пероксида [Sb<sub>4</sub>(μ<sub>2</sub>-O)<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>MeO-2,Br-5)<sub>8</sub>]:



Сольватные комплексы (Ar<sub>2</sub>SbO)<sub>4</sub>(O)<sub>2</sub>·1.5C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (I) и (Ar<sub>2</sub>SbO)<sub>4</sub>(O)<sub>2</sub>·6C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (II) были получены по реакциям *трис*(2-метокси,5-бромфенил)сурьмы с пероксидом водорода в присутствии ацетоксима или ацетофеноноксима соответственно (диоксан, 20 °С), вместо ожидаемых диоксиматов триарилсурьмы.

Методом РСА установлено, что в зависимости от природы оксима пероксид кристаллизуется в виде сольватов различного состава (I) и (II) соответственно, кристаллографические параметры которых существенно различаются. Атомы сурьмы в I и II, связанные мостиковыми атомами кислорода и пероксо-группами, имеют искаженную октаэдрическую координацию. Каждая пероксо-группа является тетраэдратной, координируясь одновременно на четыре атома сурьмы. В *транс*-вершинах октаэдра находятся атомы углерода арильных и атомы кислорода пероксо-групп (O<sub>п</sub>), а также мостиковые атомы кислорода (O<sub>м</sub>). Углы CSbO<sub>п</sub> и O<sub>м</sub>SbO<sub>м</sub> 156.40(7)-162.71(7) и 151.69(6)-153.09(5)° (I), 159.7(2), 160.5(2) и 152.0(2), 154.8(2)° (II). Четыре атома сурьмы восьмичленного цикла [Sb<sub>4</sub>O<sub>4</sub>] находятся практически в

одной плоскости. Углы  $\text{SbO}_m\text{Sb}$  в металлоциклах близки к значению тетраэдрического угла. Длины связей  $\text{Sb-O}_m$  составляют 1.960(1)-1.973(1) Å (I) и 1.957(3), 1.966(3) Å (II). Углы  $\text{SbO}_n\text{Sb}$  93.08(5)-93.60(5) (I) и 93.60(1)° (II). В I  $\text{Sb-O}_n$  2.196(1)-2.235(1) Å, в II 2.204(3) и 2.246(3) Å. Расстояния O-O в пероксогруппах 1.461(2)-1.467(6) Å.

Следует отметить, что реакция *trisc*(2-метокси,5-бромфенил)сурьмы с пероксидом водорода в присутствии салицилалькоксида в эфире протекает по обычной схеме окислительного присоединения с образованием диоксимата триарилсурьмы.

1. Ruther R., Huber F., Preut H. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1986. Bd. 539. N 8. S. 110-126.
2. Westhoff T., Huber F., Preut H. // J. Organometal. Chem. 1988. Vol. 348. N 2. P. 185-191.

## СИНТЕЗ НОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ И ЗОЛОТА С ФОСФОНИЕВЫМИ КАТИОНАМИ

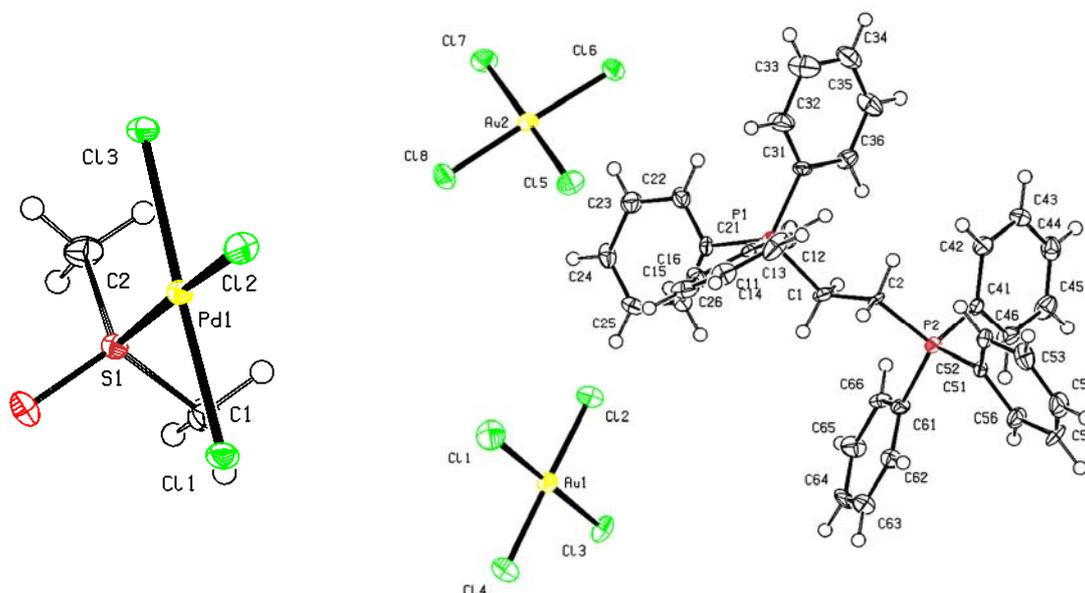
Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С.

Благовещенский государственный педагогический университет, Благовещенск, Россия  
vvsarutin@rambler.ru

Взаимодействием хлорида палладия (II) с хлоридами тетрафенил-, трифенилбензилфосфония (1:1 мольн.) и дихлоридом *bisc*-1,2-трифенилфосфинэтилена (2:1 мольн.) в диметилсульфоксиде (dmsO) получены соответственно комплексы  $[\text{Ph}_4\text{P}]^+ [\text{PdCl}_3 \cdot \text{dmsO}]^-$  (I), сольват  $[\text{Ph}_3\text{BzP}]^+ [\text{PdCl}_3 \cdot \text{dmsO}]^- \cdot \text{dmsO}$  (II) и  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+} [\text{PdCl}_3 \cdot \text{dmsO}]_2^-$  (III). Методом РСА определена кристаллическая структура I, II и III. Атомы фосфора в катионах  $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ ,  $[\text{Ph}_3\text{BzP}]^+$  и  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+}$  имеют искажённую тетраэдрическую координацию (CPC 105.12(10)°-113.05(10)° в (I), 104.90(8)°-111.67(9)° в (II) и 106.30(9)°-113.74(10)° в (III)). Длины связей P-C изменяются в интервалах 1.791(2)-1.799(2) Å в (I), 1.7859(18) (P-C<sub>Ph</sub>), 1.8089(18) (P-C<sub>Bz</sub>) Å в (II) и 1.790(2) (P-C<sub>Ph</sub>)-1.820(2) (P-C<sub>Alk</sub>) Å в (III). Координация атомов Pd в комплексах I, II и III плоскоквадратная с валентными углами ClPdCl 89.93(3)°-91.48(3)°, 90.251(19)°-90.514(18)° и 89.45(2)°-90.95(2)° соответственно. Диметилсульфоксидные лиганды координируются с атомом Pd посредством атома серы (Pd-S 2.2383(6) Å в (I), 2.2318(5) Å в (II) и 2.2508(6) Å в (III)), длины связей Pd-Cl изменяются в интервалах 2.2950(7)-2.3218(6) Å.

Взаимодействием гидрата золотохлористоводородной кислоты с дихлоридом *bisc*-1,2-трифенилфосфинэтилена (2:1 мольн.) в ацетоне синтезирован комплекс  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+} [\text{AuCl}_4]^-$  (IV). Валентные углы и длины связей в катионе комплекса (IV) близки к таковым в комплексе (III). Координация атомов Au в анионах комплекса (IV) плоскоквадратная. Валентные углы ClAuCl изменяются в интервалах 88.68(7)°-90.80(7)°, длины связей Au-Cl – 2.2691(18)-2.2934(19) Å.

Ниже показано строение аниона  $[\text{PdCl}_3 \cdot \text{dmsO}]^-$  комплексов I, II и III, а также структура комплекса IV.



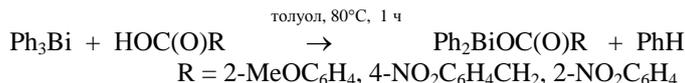
## РЕАКЦИИ ТРИФЕНИЛВИСМУТА С КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Платонова Т.П., Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Казаков М.В.

*Дальневосточный государственный аграрный университет, Благовещенск, Россия  
aspir\_dgau@mail.ru**Благовещенский государственный педагогический университет, Благовещенск, Россия  
vvsharutin@rambler.ru*

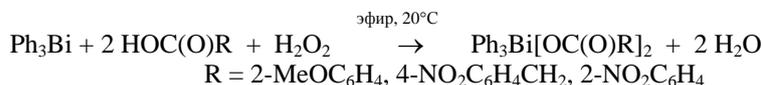
Известно, что трифенилвисмут дефенилируется карбоновыми кислотами с последовательным отщеплением фенильных групп от атома висмута [1]. В настоящей работе продолжено изучение реакций трифенилвисмута с карбоновыми кислотами.

Показано, что взаимодействие трифенилвисмута с карбоновыми кислотами в толуоле (молярное соотношение 1:1, 1:2, 1:3) приводит к образованию производных висмута  $\text{Ph}_2\text{BiOC(O)R}$ ,  $\text{PhBi[OC(O)R]}_2$  и  $\text{Bi[OC(O)R]}_3$  соответственно с выходами до 95%.



Кроме карбоксилатов трехвалентного висмута из реакционной смеси с выходом до 1% выделены дикарбоксилаты трифенилвисмута, строение которых доказано методом РСА.

Дикарбоксилаты трифенилвисмута были также синтезированы по реакции окислительного присоединения из трифенилвисмута, карбоновой кислоты и пероксида водорода в эфире с выходами до 85%.



По данным РСА в кристаллах дикарбоксилатов трифенилвисмута атомы Вi имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами О в аксиальных положениях. Атомы Вi практически не выходит из экваториальной плоскости. Длины связей Вi-С (2.207(3)-2.208(2) Å) сравнимы с аналогичными параметрами в других производных висмута  $\text{Ph}_3\text{Bi[OC(O)R]}_2$ , в которых длины связей Вi-С и Вi-О изменяются в узком интервале значений и практически не зависят от природы органического радикала R в карбоксилатном лиганде. В дикарбоксилатах трифенилвисмута имеют место внутримолекулярные взаимодействия Вi...O(=C). Наличие дополнительного внутримолекулярного взаимодействия Вi...O(=C) в дикарбоксилатах трифенилвисмута подтверждается удлинением связей С=О (до 1.246(3) Å) и выравниванием их со связями С-О (до 1.291(3) Å) в карбоксильных группах. Карбоксильные группы лежат приблизительно в одной плоскости. Поскольку карбоксилатные лиганды имеют относительно фрагмента  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  *цис*-ориентацию, один из экваториальных углов СВiС со стороны контактов Вi...O(=C) значительно увеличен (до 151.9°), что приводит к уменьшению двух других углов (до 104.05°).

1. Кочешков К.А., Сколдинов А.П., Землянский Н.Н. *Методы элементоорганической химии. Сурьма, висмут*. М.: Наука, 1976, 483с.

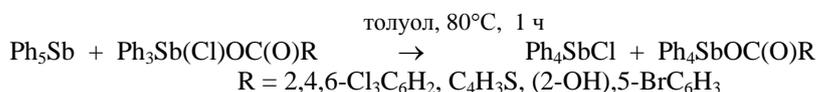
## РЕАКЦИИ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ В РЯДУ ФЕНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СУРЬМЫ И ВИСМУТА

Платонова Т.П., Шарутин В.В., Зелевец Л.Е., Винокурова Л.Н.

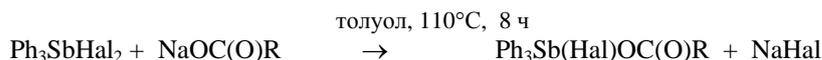
*Дальневосточный государственный аграрный университет, Благовещенск, Россия  
aspir\_dgau@mail.ru**Благовещенский государственный педагогический университет, Благовещенск, Россия  
vvsharutin@rambler.ru*

Известно, что пентафенилсурьма и пентафенилвисмут фенилируют производные симметричного строения ( $\text{Ph}_3\text{EX}_2$ , E = Sb, Bi) в растворе ароматического углеводорода до соединений  $\text{Ph}_4\text{SbX}$  и  $\text{Ph}_4\text{BiX}$  соответственно [1, 2]. В настоящей работе продолжено изучение реакций перераспределения лигандов с участием фенильных соединений сурьмы и висмута.

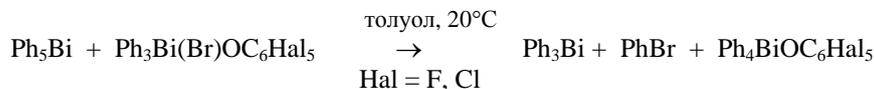
Показано, что взаимодействие пентафенилсурьмы с хлоркарбоксилатами трифенилсурьмы (1:1 мольн.) в толуоле приводит к образованию галогенида тетрафенилсурьмы и карбоксилата тетрафенилсурьмы с выходами до 95%.



Исходные галогенкарбоксилаты трифенилсурьмы синтезировали из дигалогенидов трифенилсурьмы и карбоксилата натрия по методике, описанной в [3].



По аналогичной схеме реагирует пентафенилвисмут с бромфеноксидами трифенилвисмута:



Реакция между указанными реагентами протекает с обесцвечиванием окраски, присущей для растворов пентафенилвисмута, в течение нескольких минут. Присутствие трифенилвисмута и бромбензола в продуктах реакции объясняется лабильностью образующегося бромида тетрафенилвисмута, разлагающегося по приведенной ниже схеме при комнатной температуре [4].



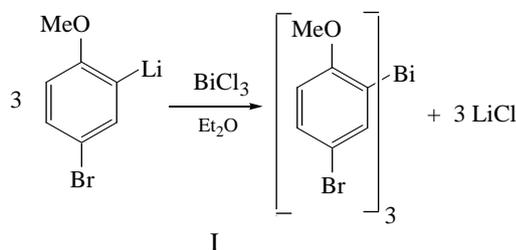
1. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К., Пакурина А.П., Панова Л.П. *Журн. общ. химии.*, 1996, Т.66, Вып.10, С.1755-1756.
2. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Егорова И.В., Панова Л.П. *Журн. общ. химии.*, 1998, Т.68, Вып.2, С.345-346.
3. Li Quan, Nan-dong Yin, Ji-chun Cui, Min Hong, Da-qi Wang. *J. Organomet. Chem.*, 2009, V.694, P.3708-3711.
4. Кочешков К.А., Сколдинов А.П., Землянский Н.Н. *Методы элементорганической химии. Сурьма, висмут.* М.: Наука, 1976, 483с.

### ТРИС(2-МЕТОКСИ,5-БРОМФЕНИЛ)ВИСМУТ

Казаков М.В., Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С.

Благовещенский государственный педагогический университет, Благовещенск, Россия  
 vvsharutin@rambler.ru

По реакции 2-метокси,5-бромфениллития с треххлористым висмутом получен *трис*(2-метокси,5-бромфенил)висмут (I), выделенный в виде сольвата с бензолом, выход 81%.



Молекула соединения I имеет конфигурацию тригональной пирамиды (рис. 1). Длины связей Bi-C равны 2.252(4), 2.256(4) и 2.272(4) Å. Валентные углы CBiC составляют 90.59(13)°, 93.33(13)° и 93.06(13)°. Атомы кислорода метокси-групп координированы на атом висмута. Внутримолекулярные расстояния Bi...O равны 3.020(4), 3.092(4), 3.081(4) Å. Атомы кислорода и висмута находятся приблизительно в одной плоскости, под которой располагаются три арильных лиганда. Очевидно, что неподеленная электронная пара при атоме висмута локализована над плоскостью O<sub>3</sub>Bi.

За счет межмолекулярных контактов Bi...Br (3.801(5) Å при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов висмута и брома 4.3 Å) молекулы I сшиваются в полимерные цепи (рис. 2).

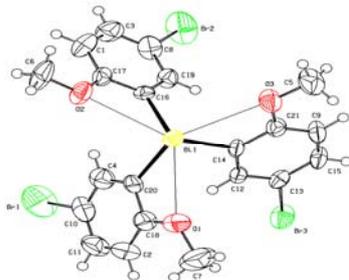


Рис. 1. Строение сольвата I с бензолом.



Рис. 2. Строение полимерной цепи в кристалле I.

Из I и дихлорида меди в ацетоне синтезирован дихлорид *трис*(2-метокси,5-бромфенил)висмута (II); дифторид *трис*(2-метокси,5-бромфенил)висмута (III) получен из II и фторида натрия в водно-ацетоновом растворе, дибромид *трис*(2-метокси,5-бромфенил)висмута (IV) – окислением соединения (I) бромом в растворе хлороформа. Реакции I с 2,4,6-трибромфенолом и коричной кислотой в присутствии пероксида водорода в эфире протекают по схеме окислительного присоединения с образованием соединений  $Ar_3BiX_2$  (X =  $OC_6H_2Br_{3-2,4,6}$  и  $OC(O)CH=CHPh$ ) соответственно.

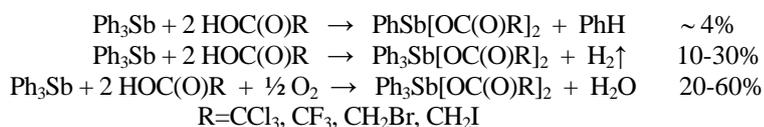
### РЕАКЦИИ ТРИФЕНИЛСУРЬМЫ С КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ И ОКСИМАМИ

Казаков М.В., Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С.

Благовещенский государственный педагогический университет, Благовещенск, Россия  
vvsharutin@rambler.ru

Исследованы реакции трифенилсурьмы с галогенкарбоновыми кислотами в растворе толуола в присутствии или отсутствии кислорода при нагревании (100°C, 8 ч).

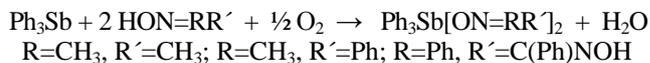
На основании полученных результатов можно заключить существование трех протекающих независимо друг от друга реакций. Состав и выход продуктов менялся в зависимости от природы кислоты.



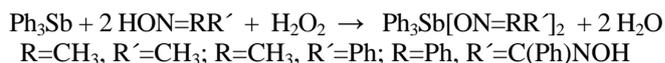
Нагревание смеси трифторуксусной кислоты и трифенилсурьмы в растворе толуола при 65°C (8 ч) приводило к образованию *бис*(трифторацетата) трифенилсурьмы. Аналогичные результаты наблюдались и при нагревании реакционной смеси в присутствии или отсутствии кислорода.

Иодуксусная кислота реагирует с трифенилсурьмой в отсутствие кислорода воздуха с образованием *бис*(иодацетата) трифенилсурьмы (72%); в присутствии кислорода выход дикарбоксилата трифенилсурьмы повышался до 78%. В последнем случае также имело место образование диоида трифенилсурьмы (20%).

В аналогичных условиях (толуол, 100°C, 8 часов.) трифенилсурьма вступает в реакцию с оксимами с образованием производной пятивалентной сурьмы, выход которых, однако, не превышал 4%.



Температуры плавления и ИК-спектры образующихся диоксиматов трифенилсурьмы совпадали с аналогичными характеристиками веществ, полученных из трифенилсурьмы, оксимов и пероксида водорода по реакции окислительного присоединения:



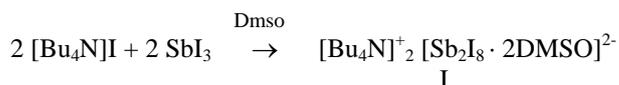
### СУРЬМАСОДЕРЖАЩИЕ КОМПЛЕКСЫ ТЕТРАОРГАНИЛАММОНИЯ И ТЕТРАОРГАНИЛФОСФОНИЯ

Кункурдонова Б.Б., Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С.

Благовещенский государственный педагогический университет, Благовещенск, Россия  
vvsharutin@rambler.ru

Изучены реакции иодидов тетраорганиламмония и тетраорганилфосфония с иодидом сурьмы(III).

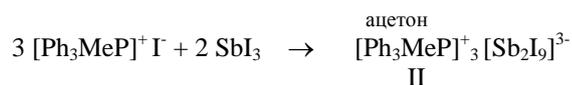
Найдено, что реакция эквимольных количеств иодида тетрабутиламмония с иодидом сурьмы приводит к синтезу комплекса I с биядерным  $Sb_2I_8$ -содержащим анионом.



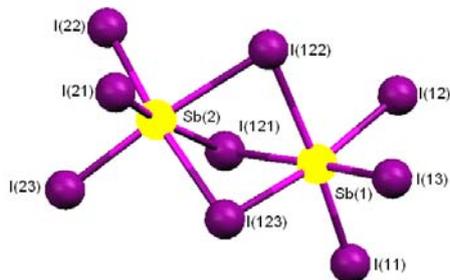
В тетраэдрических катионах комплекса I углы CNC близки к теоретическому значению. Атомы сурьмы в биядерном centrosymmetric анионе связаны между собой двумя мостиковыми (м) атомами иода и имеют слегка искаженную октаэдрическую координацию с атомом иода и молекулой *n*-лиганда ( $Sb-O$  2.286(5) Å) в аксиальных положениях (угол  $OSbI_{акс}$  равен 172.0(1)°).

## Секция 1

Реакция иодида трифенилметилфосфония с иодидом сурьмы в ацетоне (3:2 мольн.) приводит к образованию комплекса с иным анионом:

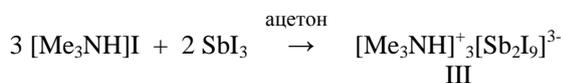


В кристалле II координация атомов фосфора в катионах  $[\text{Ph}_3\text{PMe}]^+$  приближается к тетраэдрической.



В биядерных анионах  $[\text{Sb}_2\text{I}_9]^{3-}$  атомы Sb имеют октаэдрическую координацию, концевые фрагменты  $\text{SbI}_3$  находятся в заторможенной конформации. Пары расстояний между атомами сурьмы и мостиковыми атомами иода ( $\text{Sb}-\text{I}_m$  3.1023(4)-3.2771(4) Å) неэквивалентны.

Взаимодействие иодида триметиламмония с иодидом сурьмы при аналогичном соотношении исходных реагентов (3:2 мольн.) в ацетоне приводит к образованию комплекса III.



В кристалле соединения III присутствуют биядерные анионы  $[\text{Sb}_2\text{I}_9]^{3-}$  аналогичного строения: фрагменты  $\text{SbI}_3$  ( $\text{Sb}-\text{I}_{\text{терм}}$  2.8893(5), 2.8292(5) Å) связаны между собой тремя мостиковыми атомами иода ( $\text{Sb}-\text{I}_{\text{мост}}$  3.1904(5), 3.3745(5) Å).

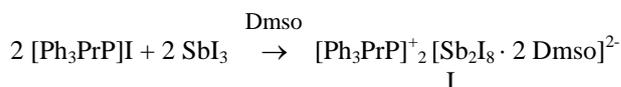
### СУРЬМАСОДЕРЖАЩИЕ КОМПЛЕКСЫ С ПРОПИЛТРИФЕНИЛФОСФОНИЕВЫМ КАТИОНОМ. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ДИЗАЙН АНИОНОВ

Кункурдонова Б.Б., Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С.

*Благовещенский государственный педагогический университет, Благовещенск, Россия*  
vvscharutin@rambler.ru

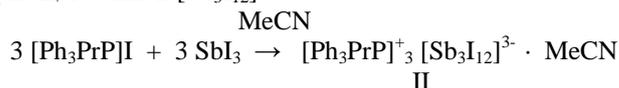
Изучены реакции эквимольных количеств иодида пропилтрифенилфосфония с иодидом сурьмы (III) в различных растворителях и влияние растворителя на дизайн сурьмасодержащих анионов.

Взаимодействие иодида пропилтрифенилфосфония с иодидом сурьмы в диметилсульфоксиде приводит к синтезу комплекса I в котором центросимметричные анионы  $[\text{Sb}_2\text{I}_8 \cdot 2\text{DmsO}]^{2-}$  можно рассматривать как димеры  $[\text{SbI}_4 \cdot \text{DmsO}]_2^-$ , фрагменты которых объединены посредством двух иодных мостиков:



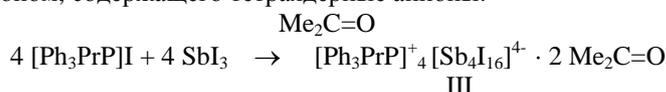
Атом сурьмы в анионе комплекса I имеет октаэдрическую координацию: в экваториальной плоскости октаэдра расположены атомы иода; аксиальные позиции занимают атом иода и атом кислорода диметилсульфоксида.

Проведение реакции в ацетонитриле приводит к образованию сольватного комплекса II с ацетонитрилом, содержащего анион  $[\text{Sb}_3\text{I}_{12}]^{3-}$ .



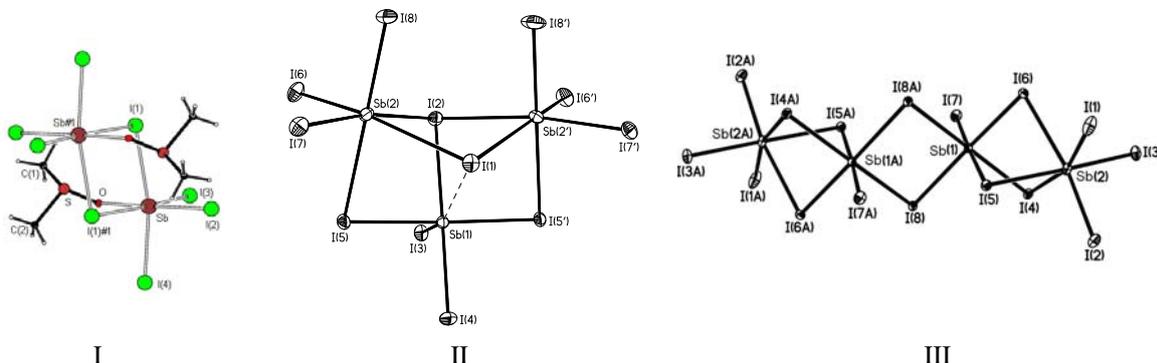
Атомы иода в анионе выполняют различные структурные функции: имеются атомы иода концевые (монодентатные)  $\text{I}_k$ , мостиковые (бидентатные)  $\text{I}_m$  и два тридентатных  $\text{I}_t$ . Средние длины связей  $\text{Sb}-\text{I}_k$  составляют 2.8347 Å,  $\text{Sb}-\text{I}_m$  – 3.1439 Å,  $\text{Sb}-\text{I}_t$  – 3.3580 Å.

Использование ацетона в качестве растворителя приводит к образованию сольватного комплекса III с ацетоном, содержащего тетраядерные анионы:



В центросимметричном анионе  $[Sb_4I_{16}]^{4-}$  терминальные атомы сурьмы связаны с центральными через три мостиковых атома йода. В свою очередь центральные атомы сурьмы соединены между собой через два мостиковых атома йода, образуя плоский четырёхчленный цикл.

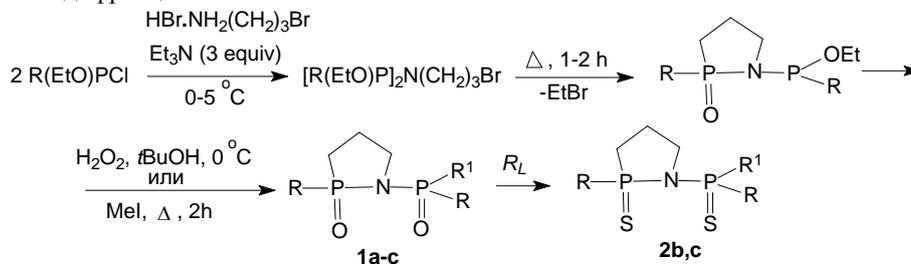
Катионы  $[Rh_3PrP]^+$  комплексов I, II и III имеют слабо искаженное тетраэдрическое строение. На рисунке показан вид анионов образующихся комплексов.



### ЦИКЛИЧЕСКИЕ (X)P-N-P(X) ЛИГАНДЫ И ОСОБЕННОСТИ ИХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

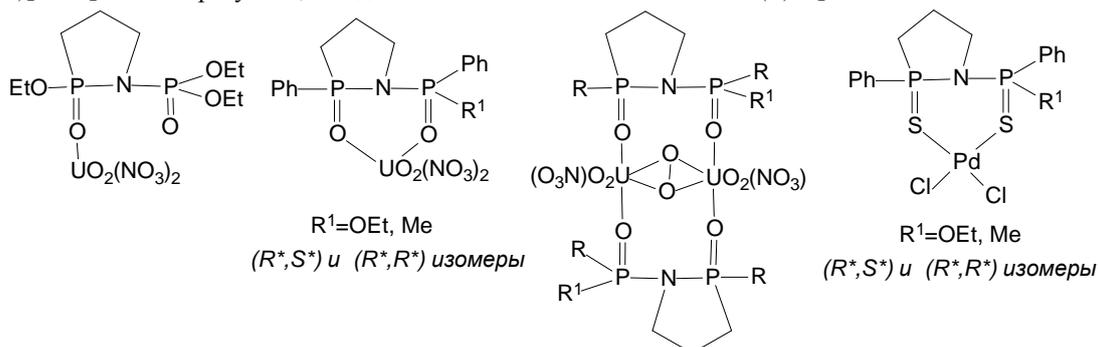
Аладжева И.М., Быховская О.В., Петровский П.В., Нелюбина Ю.В., Одинец И.Л.  
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия  
*odinets@ineos.ac.ru*

К числу эффективных и стабильных бидентатных лигандов относятся линейные соединения, в которых две (тио)фосфорильные группы связаны через азотный линкер [1]. Нами разработан удобный one-pot метод синтеза первых циклических лигандов данного типа – N-(тио)фосфорил-2-(тио)оксо-1,2-азафосфанов. Метод получения бис(фосфорильных) производных **1** основан на внутримолекулярной реакции Арбузова бис-Р(III)замещенных промежуточных соединений, генерированных двойным фосфорилированием 3-бромпропиламина с последующим окислением или межмолекулярной реакцией Арбузова [2]. Обработкой кислородных аналогов реактивом Лоуссона получены соответствующие лиганды **2** с P(S)-координирующими группами. Соединения, содержащие асимметрический атом фосфора, были разделены на индивидуальные диастереомеры, стереохимия которых была установлена методом рентгенодифракционного анализа.



a: R = R<sup>1</sup> = EtO; b: R = Ph, R<sup>1</sup> = EtO; c: R = Ph, R<sup>1</sup> = Me

В реакции с уранилнитратом, в зависимости от природы лиганда **1** и условий эксперимента, получены три типа комплексов: эндо-монодентатный (для **1a**), бидентатный хелатный (для обоих изомеров **1b,c**) или ( $\mu_2$ -пероксо)-мостиковый (для **1a** и R<sup>\*</sup>,S<sup>\*</sup>-**1c**). Индивидуальные диастереомеры **2b,c** в реакции с (PhCN)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub> легко образуют S,S-бидентатные хелатные комплексы Pd(L)Cl<sub>2</sub>.



Обсуждаются особенности строения комплексов по данным ИК, мультаядерной ЯМР спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии.

1. T.Q. Ly, J.D.Woollins, *Coord. Chem. Rev.*, 1998, **176**, 451; C. Silvestru, J.E. Drake, *Coord. Chem. Rev.*, 2001, **223**, 117.
2. I.M. Aladzheva, O.V. Bykhovskaya, Y.V.Nelyubina, A.A. Korlyukov, P.V. Petrovskii, I.L. Odinets, *Synthesis*, 2010, 613.

### СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА LN(III)-AL(III) И LN(III)-VI(III) КОМПЛЕКСОВ С АМИНОПОЛИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Смола С.С., Коровин А.Ю., Русакова Н.В., Коровин Ю.В.  
*Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, Одесса, Украина*  
lanthachem@ukr.net

Разнометалльные лантанидсодержащие комплексы привлекают внимание как в теоретическом плане, поскольку на их свойства влияет природа не только органического лиганда, но и «второго» металла, так и в практическом, благодаря набору полезных физико-химических свойств (прежде всего, магнитных и люминесцентных), обуславливающих перспективу их применения.

Аминопикарбонные кислоты занимают особое место по разнообразию форм гетероядерных комплексов с лантанидами. В то же время влияние р-металлов на спектральные свойства комплексов лантанидов в растворах мало изучено. С другой стороны, число неорганических соединений на основе таких р-металлов как Al(III) и Vi(III) чрезвычайно разнообразно. Будучи активированными ионами лантанидов, некоторые из них применяются в качестве лазерных материалов, используются при производстве твердотельных люминесцентных дозиметров и детекторов. Поэтому проведение исследований, направленных на увеличение квантового выхода люминесценции лантанидов в разнометалльных комплексонатах алюминия и висмута, выбор метода синтеза, обеспечивающего требуемый эффект не только в твердых матрицах, но и в растворах, является актуальным.

В работе описано получение гетероядерных комплексных соединений лантанидов (Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Yb) с алюминием и висмутом на основе этилендиамина-N,N,N',N'-тетрауксусной и диэтилентриамин-N,N,N',N',N''-пентауксусной кислот с использованием различных синтетических подходов. Комплексы выделены в твердом виде и охарактеризованы совокупностью физико-химических методов анализа. Предложены структурные формулы и пространственные модели полученных соединений. Исследованы спектры поглощения разнометалльных комплексов в области f-f-переходов ионов лантанидов. Проанализированы характеристики 4f-люминесценции в видимой и ближней ИК-области, сделаны выводы относительно факторов, влияющих на ее интенсивность. Обсуждено влияние р-металла и координационного окружения лантанида на спектрально-люминесцентные свойства разнометалльных соединений.

### СТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АЦЕТАМИДНЫХ И КАРБАМИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИОДИДОВ РЗЭ

Голубев Д.В., Альбов Д.В., Савинкина Е.В., Аликберова Л.Ю.  
*Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (МИТХТ),  
Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*  
e-mail: info@alhimik.ru

Исследованы структуры комплексных соединений иодидов некоторых лантаноидов с карбамидом и (ur) и ацетамидом (AA) состава  $\text{LnI}_3 \cdot 4 \text{ur} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , и  $\text{LnI}_3 \cdot 4 \text{AA} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Структурными единицами соединений являются комплексные катионы  $[\text{Ln}(\text{L})_4(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$  (L = ur, AA) и некоординированные иодид-ионы. Координационный полиэдр представляет собой искаженную квадратную антипризму (КЧ = 8). Координация лигандов (молекул воды, карбамида и ацетамида) атомом лантаноида осуществляется через атомы кислорода. Это подтверждается сдвигом полосы поглощения "амид-1", где основным компонентом является валентное колебание группы C – O, по сравнению со свободными карбамидом и ацетамидом.

Проведен сравнительный анализ строения координированных молекул ur и AA в составе комплекса с некоординированными. Выявлено, что карбамидные комплексы иодидов РЗЭ включают два типа молекул мочевины. Для первого типа (две молекулы из четырех в составе комплекса) наблюдается укорочение связи C – O при координации, связи углерода с двумя атомами азота неравноценны. Кроме того, данные молекулы имеют существенное отклонение от плоского строения (двугранный угол O – C – N – N равен 165°). Это характерно для связывания молекул карбамида в ионной форме. Для молекул

второго типа связь С – О укорачивается в меньшей степени, а две связи С – N имеют практически одинаковую длину. Молекулы лиганда плоские. Все это говорит о координации карбамида в молекулярной форме.

Также интересно отметить необычно большие значения валентных углов Ln – O – C (150 – 160°). Подобные величины встречаются в литературе в случае карбамидных комплексов некоторых солей лантаноидов, но число таких комплексов весьма мало. Для многочисленных карбамидных комплексов солей d-элементов с мочевиной углы при атоме кислорода карбонильной группы меняются в пределах 130 – 137°. Для карбамидных комплексов различных солей РЗЭ встречаются существенные отклонения от этих значений. В исследованных нами соединениях наблюдаются значения углов Ln – O – C, равные ~ 150° для молекул мочевины первого типа и ~ 165° для молекул второго типа.

Во впервые описанных нами структурно ацетамидных комплексах РЗЭ также наблюдается существенное отличие геометрии лиганда от таковой в аналогичных комплексах d-элементов. Одна молекула из четырех неплоская; в этом случае связь С – O короче, чем для плоских молекул. Как и в случае карбамидных комплексов валентные углы Ln – O – C увеличены по сравнению с такими же углами в комплексах d-элементов.

При рассмотрении зависимости средней длины связи Ln – O в карбамидных комплексах от порядкового номера элемента, наблюдаются отклонения от типичной картины для других соединений лантаноидов (тетрад-эффект, гадолиниевый излом). Напротив, в случае ацетамидных комплексов данная зависимость имеет характерный для ряда лантаноидов вид.

## НОВЫЕ АНИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ГЕРМАНИЯ НА ОСНОВЕ 2-ГИДРОКСИКИСЛОТ

Крамарова Е.П.<sup>1</sup>, Николин А.А.<sup>1</sup>, Архипов Д.Е.<sup>2</sup>, Корлюков А.А.<sup>2</sup>,  
Шипов А.Г.<sup>1</sup>, Негребетский В.В.<sup>1</sup>, Бауков Ю.И.<sup>1</sup>

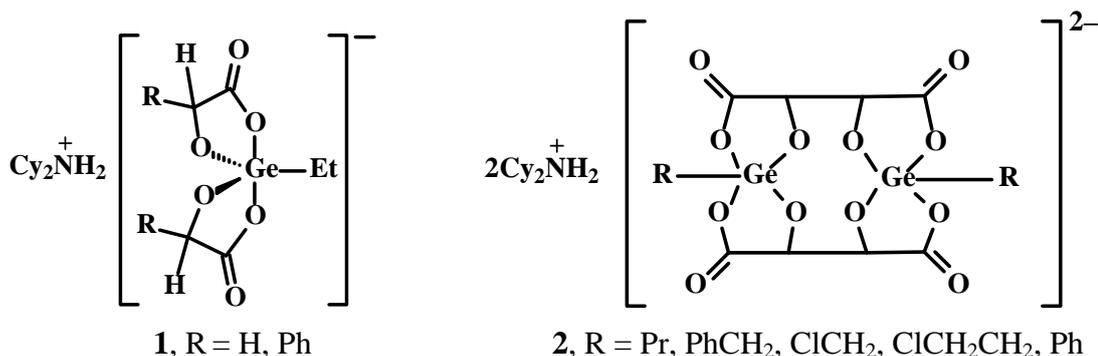
<sup>1</sup>Российский государственный медицинский университет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова,

Российской академии наук, Москва, Россия

baukov@rsu.ru

Ранее нами на двух примерах продемонстрирована возможность получения гиперкоординированных анионных комплексов кремния с лактамометильным заместителем на основе 2-гидроксикислот [1]. В развитие этих исследований в докладе приводятся данные по синтезу аналогичных соединений германия. Так, взаимодействием этилтриалкоксигерманов с гликолевой и миндальной кислотами в присутствии дициклогексиланамина (C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>) синтезированы новые моноядерные анионные комплексы германия с (O,O)-хелатными лигандами.



Аналогичной реакцией органотриалкоксигерманов с (R,R)-винной кислотой получены биядерные дианионные комплексы с двумя тетрадентатными (R,R)-тарtratными(4-) лигандами.

Строение соединений **1** и **2** установлено на основании спектров ИК, ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и результатов РСА, свидетельствующих о пентакоординации германия в координационных узлах GeCO<sub>4</sub> полученных комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 09-03-00669 и 11-03-00655) в рамках деятельности Научно-образовательного центра РГМУ.

1. A.G. Shipov, A.A. Korlyukov, D.E. Arkhipov, E.P. Kramarova, V.V. Negrebetsky, S.Yu. Bylikin, A.A. Nikolin, Huntse Fan, M.Yu. Antipin, Y.I. Baukov, *Mendeleev Commun.*, **20** (5) 2010, 273-274.

## ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЙ ПАЛЛАДИЙ(II)-МЕДЬ(II) КОМПЛЕКС С 1-АМИНОЭТИЛИДЕН-1,1-ДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

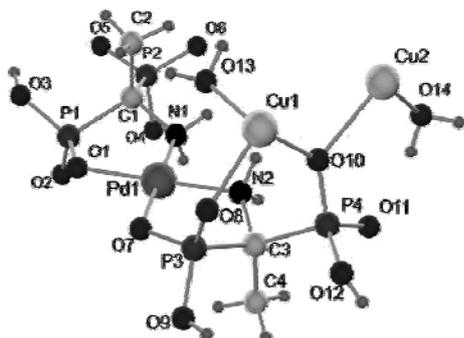
Дудко А.В., Царик Н.В., Козачкова А.Н., Пехньо В.И.

*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина*  
pekhnyo@ionc.kiev.ua

В настоящее время одним из интенсивно развивающихся направлений координационной химии является химия гетерометаллических соединений. Перспективными лигандами для синтеза гетерометаллических комплексов являются  $\alpha$ -аминодифосфоновые кислоты, содержащие amino- и две фосфоновые группы, что обуславливает их сильные комплексообразующие свойства в широком pH-диапазоне.

Ранее нами был синтезирован новый бислигандный комплекс Pd(II) с 1-аминоэтилиден-1,1-дифосфоновой кислотой (АЭДФ) состава Pd(АЭДФ)<sub>2</sub>×4H<sub>2</sub>O [1]. Методом РСА установлено плоско-квадратное строение координационного узла Pd(II) при бидентатно-циклической координации двух молекул лиганда в цис-положении атомами азота аминогрупп и кислорода фосфоновых групп. Наличие в бислигандном комплексе Pd(АЭДФ)<sub>2</sub>×4H<sub>2</sub>O вакантных донорных центров обуславливает возможность синтеза гетерометаллических комплексов.

Данная работа посвящена синтезу и исследованию гетерометаллического Pd(II)- и Cu(II)-содержащего комплекса с АЭДФ. Синтез гетерометаллического комплекса осуществлялся при взаимодействии Pd(АЭДФ)<sub>2</sub> с сульфатом меди(II). Методом РСА установлено, что соединение состава C<sub>4</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>16</sub>P<sub>4</sub>PdCu кристаллизуется в орторомбической сингонии с пространственной группой Pbcn, a=18.366(3), b=9.7661(17), c=20.198(4) Å, V=3622.8(11) Å<sup>3</sup>, Z=8. Кристаллическая структура исследуемого соединения – координационный полимер, состоящий из слоев гетерометаллического комплекса и молекул кристаллизационной воды. Координационное окружение Pd(II) в гетерометаллическом комплексе и в комплексе Pd(АЭДФ)<sub>2</sub>×4H<sub>2</sub>O имеют сходное строение и геометрические параметры. В кристаллическом состоянии гетерометаллический комплекс содержит два неэквивалентных атома меди (Cu(1) и Cu(2)), находящихся в специальных позициях с заселенностью 0,5. Атомы Cu(1) и Cu(2) имеют искаженное



Гетерометаллический комплекс

октаэдрическое окружение, в состав которого входят атомы кислорода координированных молекул воды и фосфоновых групп. Cu(1) координирует четыре фосфоновые группы двух молекул лиганда с замыканием двух шестичленных [O, O] циклов в экваториальном положении и две молекулы воды в аксиальном положении. Два атома кислорода фосфоновых групп в экваториальном положении Cu(1) образуют мостиковые связи с Cu(2). Две другие экваториальные позиции Cu(2) занимают молекулы воды, две аксиальные позиции – атомы кислорода фосфоновых групп. Образование мостиковых связей обуславливает сильное искажение октаэдрического окружения Cu(2).

1. A.V. Dudko, V.V. Bon, A.N. Kozachkova, N.V. Tsaryk, V.I. Pekhnyo. *Acta Cryst.*, 2010, E66, m170-m171.

## НОВЫЙ ПОЛИМЕРНЫЙ ПИВАЛАТ Tm(III): СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Новоторцев В.М., Доброхотова Ж.В., Фомина И.Г., Александров Г.Г., Емелина А.Л., Малкерова И.П., Алиханян А.С., Богомяков А.С., Пунтус Л.Н., Еременко И.Л.

*Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 31, Ленинский проспект, Москва, Россия*  
[ymnov@igic.ras.ru](mailto:ymnov@igic.ras.ru)

Полиядерные молекулярные системы, образованные ионами лантаноидов(III) и органическими лигандами, являются достаточно новыми объектами в разделе материаловедения. Исследования таких систем открывают не только широкие возможности в сфере решения фундаментальных вопросов химии и физики соединений этого класса, но и позволяют вплотную подойти к реальному конструированию материалов нового типа на их основе. Такие системы считают как перспективными строительными блоками для молекулярных магнетиков, так и материалом светоэмиссионных активных слоев в электролюминесцентных органических диодах (OLED).

Поэтому цель настоящей работы состояла в направленном получении и комплексном исследовании полимерного пивалата тулия(III) потенциального синего эмитента.

Ранее была показана возможность получения пивалатов лантаноидов(III) с координированной пивалиновой кислотой, термолит которых при 180 °С приводил к образованию координационных полимеров состава  $\{Ln(Piv)_3\}_n$  [1]. В настоящей работе синтезирован и структурно охарактеризован координационный полимер тулия  $\{Tm(Piv)_3\}_n$  (**1**). По данным РСА кристалл **1** представляет цепи атомов тулия ( $Tm...Tm$ , 4.772(1) Å;  $TmTmTm$ , 180°), имеющих координационное число 6 и связанных тремя бидентатными мостиковыми пивалатными анионами. Значение  $\mu_{eff}$  для  $Tm(Piv)_3$  составляет 7.80 В.М. при 300 К и хорошо согласуется с типичным значением для  $Tm(III)$  7.57 В.М. При понижении температуры до 120 К величина  $\mu_{eff}$  практически не меняется, а при дальнейшем охлаждении постепенно уменьшается, достигая значения 1.55 В.М. при 2 К. Зависимость обратной магнитной восприимчивости от температуры подчиняется закону Кюри-Вейсса ( $C = 8.03 \text{ cm}^3 \cdot \text{K/mol}$ ,  $\theta = -13 \text{ K}$ ). Исследование процесса парообразования показало, что в газовой фазе над комплексом  $\{Tm(Piv)_3\}_n$  присутствуют димерные молекулы  $Tm_2(Piv)_6$ . Процесс парообразования пивалата тулия можно описать реакцией:  $2\{Tm(Piv)_3\}_n$  (тв.) =  $n Tu_2(Piv)_6$ (г.). Среднее значение  $\Delta_s H^0[\{Tm(Piv)_3\}_n, \text{тв.}, T] = 228,8 \pm 3,6$  кДж/моль.

На кривых теплоемкости трис-пивалата тулия обнаружена воспроизводимая аномалия, пик имеет характерную  $\lambda$ -форму, температура максимума не зависит от условий эксперимента и составляет  $66,9 \pm 0,3$  °С, что позволяет отнести данную аномалию с большой долей вероятности к фазовому переходу второго рода. Соединение **1** стабильно до температуры 410 °С и 435 °С на воздухе и в инертной атмосфере, соответственно, выше происходит термодеструкция, конечный продукт при термолитзе - оксид тулия(III). На основании масс-спектра газовой фазы при термораспаде в инертной атмосфере предложена возможная схема твердофазного термолитза.

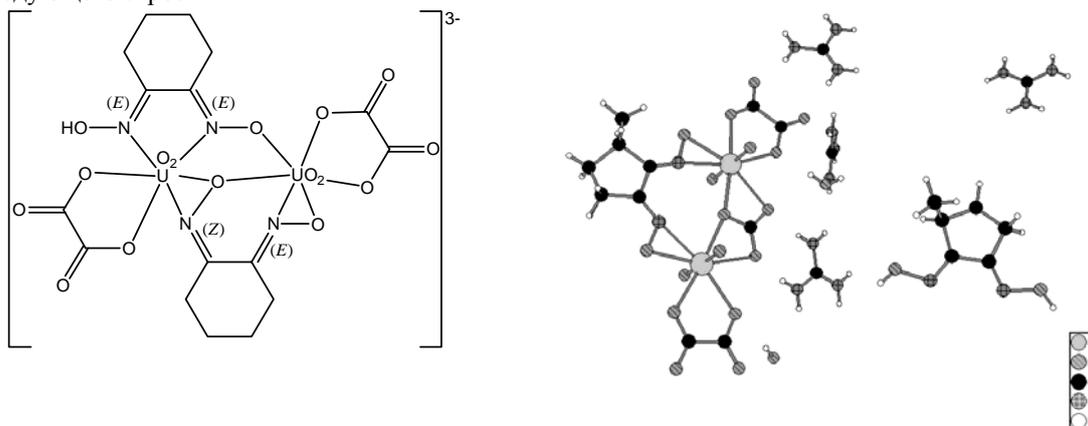
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации. (ГК 850), Совета по грантам президента РФ НШ-8503.2010.3 и РФФИ (проекты №№ 10-03-00515, 11-03-00644).

1. Ж.В. Доброхотова, И.Г. Фомина, Г.Г. Александров, А.С. Богомяков, Л.Н. Пунтус, В.М. Новоторцев, И.Л. Еременко. *Журн. Неорг. химии*. 2009. **54**. 727-744.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСАЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ УРАНИЛА С 3-МЕТИЛ-1,2-ПЕНТАНДИОНДИОКСИМОМ

Бейрахов А.Г., Орлова И.М., Ильин Е.Г., Канищева А.С., Чураков А.В., Михайлов Ю.Н.  
Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия  
abey@igic.ras.ru

Изучение реакций замещения в аквадиоксалатных комплексах уранила с  $\alpha$ -диоксимами показало, что характер взаимодействия, а также состав и строение образующихся комплексов существенно зависят от структуры атакующего лиганда. При этом для алициклических диоксимов характерна изомеризация лиганда. Например, в случае 1,2-циклопентандиондиоксима образуется комплекс  $(CN_3H_6)_3[(UO_2)_2(C_6H_9N_2O_2)(C_6H_8N_2O_2)(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$  [1] следующего строения:



Взаимодействие оксалатных комплексов уранила с 3-метил-1,2-циклопентандиондиоксिमом приводит к образованию смешанного карбонатооксалатного соединения  $(CN_3H_6)_4[(UO_2)_2(CO_3)(C_2O_4)_2(C_6H_8N_2O_2)] \cdot 2H_2O \cdot (C_6H_{10}N_2O_2)$  без изомеризации оксима. Следует отметить, что данного типа комплексы ранее наблюдались только при взаимодействии оксалатных соединений уранила с несимметричными  $\alpha$ -диоксимами (метилглиоксимом и метилэтилглиоксимом) [2].

1. А.Г. Бейрахов, И.М. Орлова, Е.Г. Ильин и др. *Журн.неорган.химии*, 2008, **53**, 2029–2040.
2. А.Г. Бейрахов, И.М. Орлова, Е.Г. Ильин и др. *Журн.неорган.химии*, 2010, **55**, 1456–1463.

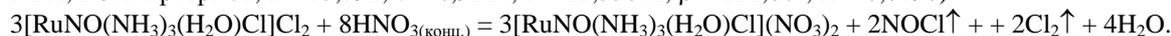
## СИНТЕЗ НОВЫХ НИТРО- И НИТРАТОКОМПЛЕКСОВ НИТРОЗОРУТЕНИЯ ТРИАММИНОВОГО РЯДА

Кабин Е.В., Емельянов В.А., Алферова Н.И., Байдина И.А.  
ИИХ СО РАН, г. Новосибирск, Российская Федерация  
john\_kabin@ngs.ru

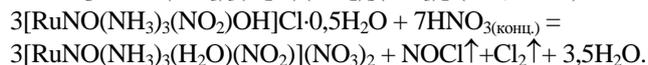
Устойчивое развитие атомной энергетики невозможно без решения проблемы надежной локализации отходов переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ). Рутений, являющийся одним из макрокомпонентов ОЯТ, значительно осложняет процесс остекловывания твердых радиоактивных отходов и ускоряет процесс разрушения стеклообразной матрицы, тем самым, повышая миграционную способность радионуклидов. Необходимость выделения рутения из производственных нитритно-нитратных азотнокислых растворов переработки ОЯТ по технологии ПУРЭКС стимулирует изучение состояния рутения в этих растворах. Выделить кристаллические фазы индивидуальных нитрозоакванитратных комплексов рутения до сих пор не удалось, а отрывочные и противоречивые данные о взаимопревращениях комплексов рутения в таких растворах получены косвенными методами. Однако, информацию об особенностях строения комплексных форм, существующих в реальных растворах, об их кинетических и термодинамических характеристиках можно получить и на модельных комплексах нитрозорутения.

Целью настоящей работы являлось исследование продуктов взаимодействия триамминокомплексов нитрозорутения с концентрированной азотной кислотой при комнатной температуре.

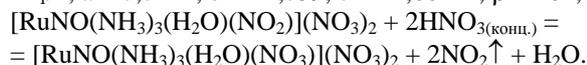
При взаимодействии  $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}_2$  с  $\text{HNO}_3(\text{конц.})$  образуется  $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$  (ИК, РФА, РСА: пр. гр. Сс,  $a = 13,792$ ,  $b = 6,9114$ ,  $c = 12,358$  Å,  $\beta = 111,86^\circ$ ,  $R = 0,0190$ ):



Взаимодействием  $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)\text{OH}]\text{Cl}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  с  $\text{HNO}_3(\text{конц.})$  получен продукт, представляющий собой  $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_2)](\text{NO}_3)_2$  (ИК, РФА):

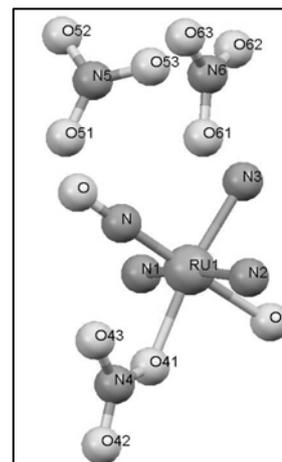


При дальнейшей обработке  $\text{HNO}_3(\text{конц.})$  полученного нитротриамминового комплекса образуется  $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2$  (ИК, РФА, РСА: пр. гр.  $P2_1/n$ ,  $a = 7,7141$ ,  $b = 11,759$ ,  $c = 12,661$  Å,  $\beta = 104,05^\circ$ ,  $R = 0,0155$ ):



При комнатной температуре даже при продолжительном действии  $\text{HNO}_3(\text{конц.})$  на хлоротриамминокомплекс нитрозорутения не происходит удаления внутрисферного хлорид-иона. Введение во внутреннюю координационную сферу нитрозорутения нитрат-иона удается осуществить при выборе в качестве стартового объекта нитротриамминового комплекса, содержащего хлорид-ионы только во внешней сфере.

Работа выполнена в рамках проекта 5.8.2 ОХНМ РАН и ГК № 02.740.11.0628 и № П280 ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-13 г».



## КВАНТОВО - ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ Cd (II), Hg (II), In(III), Tl (III), Sn (II), Pb (II) С СЕРОСОДЕРЖАЩИМ ОРГАНИЧЕСКИМ ЛИГАНДОМ

Иващенко Е.Н.<sup>1</sup>, Омарова Р.А.<sup>2</sup>, Оспанов Х.К.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Восточно - Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева, г. Усть - Каменогорск, Казахстан

<sup>2</sup>Казахский национальный медицинский университет им. С.Д. Асфендиярова, г. Алматы, Казахстан

<sup>3</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан  
elenaIva69@mail.ru

Глубокое изучение процессов комплексообразования представляется невозможным без детального анализа электронного строения лигандов и их координированного состояния с соответствующими металлами.

В настоящее время квантово-химические расчетные методы дают возможность получить сведения о пространственной конфигурации соединений, распределении электронной плотности в молекуле, энергиях и природе молекулярных орбиталей.

Были рассчитаны полуэмпирическим квантово - химическим методом PM3, входящим в комплекс программ MORAS – 7, электронные и энергетические параметры комплексных соединений, образующихся между димеркаптопропокситансульфоновой кислотой (оксиунитиол) и солями металлов Cd, Hg, In, Tl, Sn, Pb.

Оксиунитиол является полидентантным лигандом, для него характерно образование хелатных циклов, что способствует увеличению устойчивости образующихся комплексов.

Сравнение рассчитанных энтальпий образования модельных молекул и их комплексных соединений показывает, что для них характерны более высокие значения этой характеристики, по сравнению со свободными лигандами. Полученные энтальпии образования комплексных соединений имеют отрицательные значения, что указывает на их высокую стабильность. Рассчитанные квантовохимическими методами энтальпии образования вполне корректно согласуются с экспериментально определенными для газовой фазы [1]. Для комплексных систем, в которых ион металла-комплексообразователя находится в одинаковой степени окисления, при переходе от  $Cd^{+2}$  к  $Hg^{+2}$ , и от  $In^{+3}$  к  $Tl^{+3}$  теплоты образования комплексов возрастают, а от  $Sn^{+2}$  к  $Pb^{+2}$  – уменьшаются [2].

Комплексообразование приводит во всех случаях к заметному понижению положительного заряда на атоме металла-комплексообразователя. Аналогичным образом меняется при комплексообразовании оксиунитиола с солями металлов и электронная плотность. Сравнение зарядовых характеристик комплексных соединений, образованных хлоридами и нитратами металлов, указывает на то, что в случае хлоридов образуются более ионные связи, в случае нитратов - более ковалентные связи, о чем свидетельствует величина электронной плотности, перенесенной с лиганда на металл.

1. И.Б. Берсукер. Электронное строение и свойства координационных соединений. Введение в теорию, 1986, 288.
2. Е.Н. Ивашенко Квантовохимические и термодинамические закономерности процессов комплексообразования элементов в рядах Cd - In - Sn и Hg- Tl – Pb с серосодержащими соединениями.- Алматы: КазГУ, 2006, 115.

### СИНТЕЗ КРАУН-ЭФИРОВ НА ОСНОВЕ ДИМЕТИЛГЛИОКСИМА

Будагова Р.Н., Зейналов С.Б., Касумова Н.А., Абдуллаева М.И., Гусейнов Э.Р.

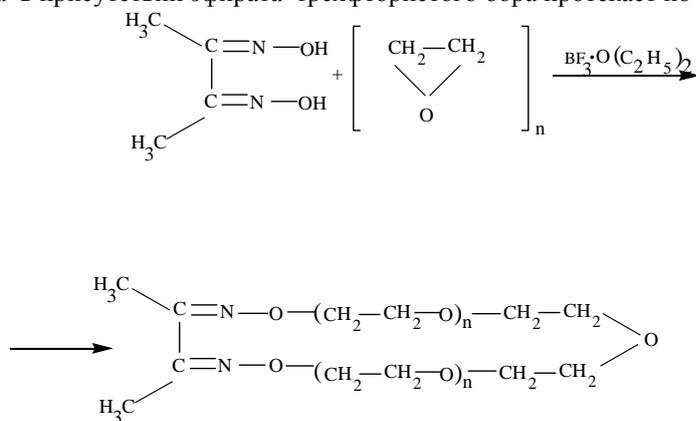
*Институт химических проблем им. акад. М.Ф.Нагиева*

*Национальной академии наук Азербайджана,*

*AZ 1143, Баку, пр. Г.Джавида-29,*

*e-mail:chem@science.az*

Повышенный интерес к краун-эфирам объясняется их необычными химическими свойствами, а именно способностью связывать разнообразные ионы металлов в комплексы, отличающиеся высокой устойчивостью, высокой каталитической активностью, являются отличными экстрагентами различных металлов, а также в их успешном применении в аналитической химии. В литературе [1-3] отсутствуют данные о синтезе краун-эфиров на основе оксимов. Ранее были синтезированы краун-эфиры на основе циклических диоксимов [4]. Разработан способ получения новых краун-эфиров реакцией поликонденсации диметилглиоксима (реактива Чугаева) с оксидом этилена. Реакцию проводили в среде диэтилового эфира при температуре 20-25<sup>0</sup>С при постоянном добавлении избытка оксида этилена с последующей дегидратацией промежуточных диолов. Реакция поликонденсации диметилглиоксима с оксидом этилена в присутствии эфирата трехфтористого бора протекает по схеме.



где, n=6-24

Разработанный способ получения краун-эфиров позволяет избежать побочных реакций олигомеризации и изомеризации исходных соединений и достичь количественного выхода целевых продуктов.



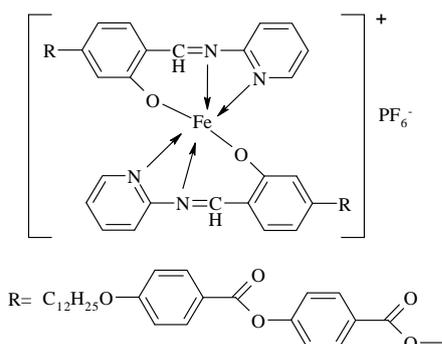
## КОМПЛЕКСЫ Fe (III) НА ОСНОВЕ АЗОМЕТИНА, 4,4'-ДОДЕЦИЛОКСИБЕНЗОИЛОКСИБЕНЗОИЛ-4-САЛИЦИЛИДЕН-2-АМИНОПИРИДИНА

Груздев М.С.<sup>1</sup>, Червонова У.В., Колкер А.М., Голубева А.С.

<sup>1</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

gms@isc-ras.ru

С целью определения влияния координационного окружения вокруг иона металла на проявляемые комплексами железа (III) спинпеременные свойства [1 - 3] были получены Fe(III) содержащие комплексы с противоионом  $PF_6^-$  и исследовано их фазовое поведение. Структура соединений на основе азометина, 4,4'-додецилоксибензоилоксибензоил-4-салицилиден-2-аминопиридина, рис. 1, определена с помощью элементного анализа, масс-спектрометрии, ИК-, ЯМР-спектроскопии.



Данные масс-спектрометрии в сочетании с данными элементного анализа позволяют сделать вывод, что реакция комплексообразования солей железа с ассиметричным тридентатным лигандом приводит к получению бисхелатных соединений с октаэдрической упаковкой железа в комплексе. В ходе работы было найдено, что при протекании реакции комплексообразования между азометином [3] и нитратом железа с последующим метатезисом по замене противоиона получается два типа соединений, отличающихся друг от друга не только структурой, но окраской и фазовым поведением.

Рис. 1. Структура комплексов железа (III)

В комплексах второго типа дополнительным лигандом выступает 2-аминопиридин. Его дополнительная координация приводит к изменению фазового поведения комплексов, а именно к потере соединениями мезоморфных свойств. У них проявляются только фазовые переходы по типу «кристалл - кристалл» с последующим плавлением. Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии и поляризационной термической микроскопии приведены ниже в таблице.

Соединение	$T_g, ^\circ C$	$\Delta C_p,$ Дж/г·К	$T_{\phi 1}, ^\circ C$	$\Delta H_1,$ Дж/г	$T_{\phi 2}, ^\circ C$	$\Delta H_2,$ Дж/г	$T_{пл}, ^\circ C$	$\Delta H_{пл},$ Дж/г
$C_{78}H_{82}N_4O_{10}PF_6$	1.16	0.07	64.49	*	93.24	48.93*	136.44	6.54
$C_{83}H_{88}N_6O_{10}PF_6$	-	-	51.78	*	59.31	94.37*	85.71	5.92

Примечание: \* - общая площадь пика под кривой

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Президента РФ № МК-1625.2009.3 и МК-893.2011.3.

- Haddad M.S., Lynch M.W., Federer W.D., Hendrickson D.N. // *Inorg. Chem.* 1981. Vol. 20. N 1. P. 123.
- Червонова У.В., Груздев М.С., Колкер А.М., Манин Н.Г., Домрачева Н.Е. // *Журнал общей химии*, 2010, Т. 80, № 10, С. 1643-1651.
- Domracheva N.E., Pyataev A.V., Manapov R.A., Gruzdev M.S., Chervonova U.V., Kolker A.M. // *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2011. Vol. 2011, Iss. 8. P. 1219 – 1229.

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ Ni(II) С ОСНОВАНИЯМИ МАННИХА

Гресь А.Т., Ковальчук Т.В., Логинова Н.В., Полозов Г.И., Осипович Н.П.

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

hanna.hres@yahoo.com

Нами был синтезирован и изучен ряд комплексов производных фенольного ряда с ионами переходных металлов, большинство из которых можно расценивать как потенциальные антимикробные агенты, активность которых сопоставима с действием широко используемых антибиотиков [1]. С целью расширения области поиска исследовано комплексообразование в водно-этанольном растворе ионов Ni(II) с основаниями Манниха: 5-*трет*-бутил-3-(пирролидин-1-илметил)-1,2-дигидроксибензолом (I), 5-*трет*-бутил-3-(пиперидин-1-ил)-1,2-дигидроксибензолом (II), 5-*трет*-бутил-3-(азенон-1-илметил)-1,2-дигидроксибензолом (III), 5-*трет*-бутил-3-(морфолин-1-илметил)-1,2-дигидроксибензолом (IV), 5-*трет*-бутил-3-(4-метилпиперазин-1-илметил)-1,2-дигидроксибензолом (V). Основания Манниха

являются потенциальными биологическими агентами и применяются в качестве антитуберкулезных, антималярийных, противораковых, антималярийных лекарственных средств. Также установлена антимикробная активность оснований Манниха. Никель, являясь эссенциальным элементом, оказывает влияние на ферментативные процессы, окисление аскорбиновой кислоты. В последнее десятилетие комплексы никеля(II) исследуются как потенциальные противовирусные и противоопухолевые агенты [2], однако наиболее характерной является антифунгальная активность. Вместе с тем, данные литературы об антибактериальной активности таких комплексов немногочисленны. Отметим, что некоторые неорганические соли никеля(II) могут проявлять антифунгальную активность, сопоставимую с комплексами никеля(II), однако соли являются более токсичными [3].

Установлено, что в условиях эксперимента образуются комплексы состава Ni(II)/лиганд=1:2, а их константы устойчивости изменяются в интервале  $5,4 \cdot 10^{10} \div 1,1 \cdot 10^{13}$ . С использованием разработанной нами методики синтеза выделены в индивидуальном состоянии комплексы Ni(II) со всеми вышеуказанными лигандами. Величины молярной электропроводности, измеренной в ацетонитриле для всех синтезированных комплексов, позволяют рассматривать их как нейтральные соединения и неэлектролиты. Результаты элементного анализа свидетельствуют об образовании комплексов, состав которых соответствует общей формуле Ni(L)<sub>2</sub> (где L=лиганды I–V). Анализ кривых ДТА комплексов с ионами Ni(II) свидетельствует об отсутствии молекул растворителя в координационной сфере комплексов и подтверждает результаты элементного анализа. Согласно данным ИК-спектроскопии в координации к иону Ni(II) принимают участие атомы кислорода фенольной группы и атом азота гетероцикла. Методами оптической спектроскопии установлена плоскоквадратная геометрия координационных узлов. В настоящее время проводится тестирование синтезированных комплексов на наличие антимикробной активности.

1. N.V. Loginova, T.V. Koval'chuk, G.I. Polozov, N.P. Osipovich, A.A. Chernyavskaya, V.L. Sorokin, O.I. Shadyro. *Biomaterials: Molecular Structures, Binding Properties* / eds. G. Blanc, D. Moreau. – Hauppauge, New York: Nova Science Publisher's, 2010, P. 59–90.
2. T.M. Hunter, S.J. Paisey, H.-S. Park, L. Cleghorn, A. Parkin, S. Parsons, P.J. Sadler. *J Inorg. Biochem*, 2004, **98**, P. 713–719.
3. M. Jouad, G. Larcher, M. Allain, A. Riou, G.M. Bouet, M.A. Khan, X.D. Thanh. *J. Inorg. Biochem*, 2001, **86**, 565–571.

### СИНТЕЗ И МЕЗОМОРФНЫЕ СВОЙСТВА НЕСИММЕТРИЧНО ЗАМЕЩЕННЫХ ПО ФЕНИЛЬНЫМ КОЛЬЦАМ ПРОИЗВОДНЫХ 5,10,15,20-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНА

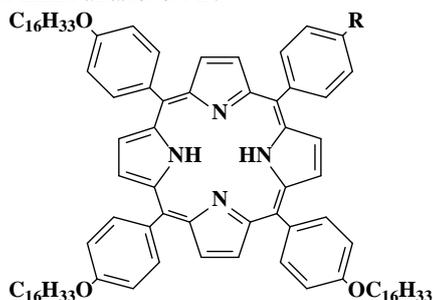
Семейкин А.С.<sup>1</sup>, Глазунов А.В.<sup>1</sup>, Сырбу С.А.<sup>1</sup>, Ананьева Г.А.<sup>2</sup>, Быкова В.В.<sup>2</sup>, Усольцева Н.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Ивановский государственный университет, НИИ Наноматериалов, Иваново, Россия

E-mail: nv\_usoltseva@mail.ru

Порфирины, имеющие важное биологическое значение, широко используются в различных областях науки и техники. В связи с этим интерес и актуальность приобретают вопросы синтеза порфиринов с различной вариацией структуры. В продолжение работ по этой тематике [1–3], методом «смешанных альдегидов», нами осуществлен синтез несимметрично замещенных по фенильным кольцам производных 5,10,15,20-тетрафенилпорфина с активными группами в одном из фенильных колец I, II, которые могут служить основой для дальнейшей модификации порфириновой структуры: так, алкилированием порфирина I метиловым эфиром 11-бромундекановой кислоты получен порфирин III. Изучены мезоморфные свойства синтезированных порфиринов I–III и проведено их сравнение с их симметричным аналогом IV.



- |     |  |
|-----|--|
| I   | R = -OH                                      |
| II  | R = -COOH                                    |
| III | R = -O(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOMe |
| IV  | R = -OC <sub>16</sub> H <sub>33</sub>        |

Если соединение IV монотропно проявляет жидкокристаллическую фазу, которая стеклится с сохранением текстуры мезофазы [3], то исследование мезоморфных свойств несимметрично замещенных

аналогов методом поляризационной микроскопии показало следующее. Соединение **I** не мезоморфно. Соединение **II** энантиотропно формирует ячеистую гомеотропную текстуру, при сдвиговой деформации которой наблюдается двулучепреломление. Соединение **III** проявляет как термотропный, так и лиотропный мезоморфизм в бинарных системах с толуолом и хлороформом. Обсуждается влияние особенностей молекулярного строения производного тетрафенилпорфина на их надмолекулярную организацию.

Работа выполнена с финансовой поддержкой грантов РФФИ № 10-03-00881, 10-03-00967а и 11-03-01000а.

1. В.В. Быкова, Н.В. Усольцева, А.С. Семейкин, Г.А. Ананьева, Т.В. Карманова. *Жидкие кристаллы и их практическое использование*, 2007, **4**, 67-74.
2. В.В. Быкова, Н.В. Усольцева, А.С. Семейкин, Г.А. Ананьева, Т.В. Карманова, Т.В. Любимова. *Жидкие кристаллы и их практическое использование*, 2008, **2**, 28-34.
3. Н.В. Усольцева, В.В. Быкова, Г.А. Ананьева, А.И. Александров, Т.В. Пашкова, А.В. Казак, А.С. Семейкин, А.В. Глазунов, Т.В. Любимова, С.Г. Юдин, С.П. Палто. *Жидкие кристаллы и их практическое использование*, 2009, **4**, 37-46.

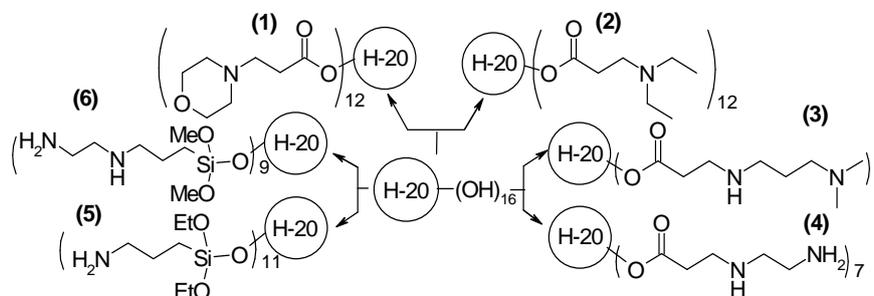
### ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫЕ ПОЛИЭФИРОПОЛИАМИНЫ: КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Кутырева М.П.<sup>1</sup>, Гатаулина А.Р.<sup>2</sup>, Кутырев Г.А.<sup>2</sup>, Улахович Н.А.<sup>1</sup>, Мухаметзянова А.Р.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Казанский федеральный университет, Казань, Россия

<sup>2</sup>Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия  
[mkutyreva@mail.ru](mailto:mkutyreva@mail.ru)

Модификация поверхности полиэфирополиола аминогруппами, является одним из подходов к созданию лекарственных препаратов нового поколения, способных осуществлять высокоспецифичное распознавание субстрата. Коммерчески доступные гиперразветвленные полиэфирополиолы второй генерации на основе 2,2-диметилпропиононовой кислоты использованы в качестве прекурсора для получения нетоксичных, водорастворимых гиперразветвленных полиэфирополиаминов, содержащих аминные и силиламинные фрагменты в терминальном положении:

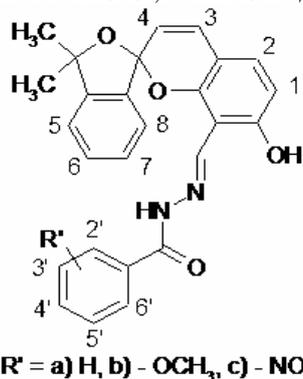


Полученные аминомодифицированные производные использованы в качестве полидентатных платформ для синтеза полиядерных комплексов с ионами меди(II). Методом УФ-спектрофотометрии изучено комплексообразование лигандов с ионами меди в воде, ДМСО и их смеси. Введение в раствор макролиганда нитрата меди приводит к изменению спектральной картины в соответствии с образованием комплексных соединений. Составы и значения логарифмов констант ( $\lg\beta'$ ) устойчивости комплексных соединений Cu(II) с полиэфирополиаминами: Cu<sub>6</sub>L<sup>1</sup> -  $\lg\beta'=17.4\pm 0.40$ , Cu<sub>6</sub>L<sup>2</sup> -  $\lg\beta'=19.36\pm 0.14$ , Cu<sub>7</sub>L<sup>3</sup> -  $\lg\beta'=20.82\pm 0.30$ , Cu<sub>7</sub>L<sup>4</sup> -  $\lg\beta'=22.68\pm 0.25$ , Cu<sub>3</sub>L<sup>5</sup> -  $\lg\beta'=11.76\pm 0.39$ , Cu<sub>6</sub>L<sup>6</sup> -  $\lg\beta'=20.25\pm 0.40$

Изучена биохимическая активность полиэфирополиаминов и их комплексных соединений по отношению индуцируемой аспаргиновой протеиназе *Candida albicans* (SAP *C.alb.*), определяющей уровень патогенности культуры *Candida*. Использовались водные растворы соединений **3**, **4** и их металлокомплексов в диапазоне концентраций  $1\times 10^{-10}$ - $1\times 10^{-3}$  моль/л, субстрат – гемоглобин. Установлено, что полиэфирополиамины **3** и **4** оказывают как ингибирующее, так и активирующее действие на SAP *C.alb.* Максимальным ингибирующим действием обладают: полиэфирополиамин **3** в диапазоне концентраций  $1\times 10^{-9}$  -  $5\times 10^{-5}$  моль/л и его комплекс с Cu(II) в диапазоне концентраций  $1\times 10^{-10}$  -  $5\times 10^{-4}$  моль/л. Данные гиперразветвленные полиэфирополиамины и их комплексные соединения с Cu(II) могут быть использованы в качестве активных веществ при разработке антимикотических препаратов.



Синтез новых спиросоединений содержащих свободные функциональные группы в молекуле позволяет в дальнейшем вводить в ее состав заместители различного типа и получать производные, имеющие несколько донорных центров, что дает возможность использовать эти соединения в качестве лигандов для получения как моно-, так и полиядерных комплексов [3, 4].



На основе 1-окси-1,3,3-триметилфталана и ароматического диальдегида был получен новый 3,3-диметил-7-гидрокси-8-формил-[2H-1-бензопиран-2,1-[2]-оксаиндан]. Его конденсацией с гидразидами замещенной бензойной кислоты получена серия новых гидразонов. Строение полученных соединений установлено методами <sup>1</sup>H ЯМР, ИК спектроскопии, элементного анализа и РСА. Исследования фотохимических свойств спиropирана и гидразонов в растворах показали, что фотохромными свойствами обладает только гидразон на основе гидразида 4-метоксибензойной кислоты.

Также исследования взаимодействия гидразонов с солями металлов в растворе показали появление высокоинтенсивной полосы поглощения в электронных спектрах с  $\lambda_{\max}$  в области 550 нм в присутствии ионов Mg<sup>2+</sup> и La<sup>3+</sup>.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», госконтракт П1266 (НК-190Р-3).

1. S. Benard, E. Riviere, P. Yu, K. Nakatani, J.F. Delouis. *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 159-162.
2. C.C. Corredor, Z.-L. Huang, K.D. Belfield. *Adv. Mater.*, 2006, **18**, 2910-2914.
3. A.O. Bulanov, B.S. Luk'yanov, V.A. Kogan, V.V. Lukov. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2003, **29**, 658-659.
4. A.O. Bulanov, L.D. Popov, G.I. Bondarenko, V.A. Kogan. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2006, **76**, 1272-1274.

### МАГНЕТОСТРУКТУРНЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ В РЯДУ БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМ АЗОМЕТИНОВЫМ ЛИГАНДОМ

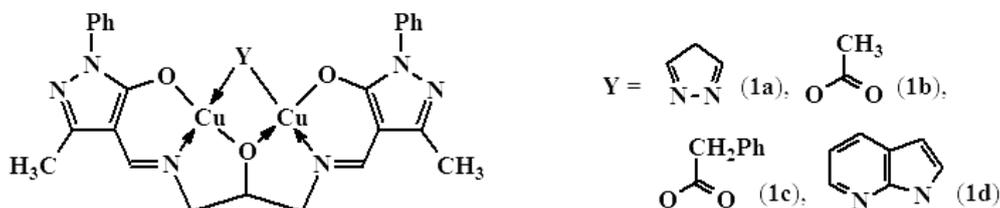
Луков В.В.<sup>1</sup>, Попов Л.Д.<sup>1</sup>, Левченков С.И.<sup>2</sup>, Щербаков И.Н.<sup>1</sup>, Супоницкий К.Ю.<sup>3</sup>, Старикова З.А.<sup>3</sup>, Коган В.А.<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия;

<sup>3</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия  
vlukov@mail.ru

Получен ряд биядерных комплексов меди(II) типа **1** на основе азометина – продукта конденсации 1-фенил-3-метил-4-формил-5-гидроксипиразола с 1,3-диаминопропанолом-2. Состав и строение комплексов установлены с помощью элементного анализа, РСА, ИК спектроскопии, ТГ/ДТА и магнетохимии.



Во всех биядерных металлхелатах **1** реализуется магнитное обменное взаимодействие между ионами Cu<sup>2+</sup>, характер которого определяется природой экзогенной мостиковой группы Y, и, как следствие, геометрией обменного фрагмента Cu-O(Y)-Cu (табл. 1). Основным фактором, определяющим характер

магнитного обмена, в комплексах подобного типа является величина валентного угла  $\alpha$  в канале обмена  $\text{Cu}-\text{O}_{(\text{спирт})}-\text{Cu}$ , вносящем, как показано нами ранее [1], определяющий вклад в результирующее обменное взаимодействие. Величины  $2J$  в комплексах **1a-d** составляют  $-449$ ,  $-168$ ,  $-213$  и  $+30$   $\text{см}^{-1}$ , углов  $\text{Cu}-\text{O}(\text{спирт})-\text{Cu}$  –  $125.82^\circ$ ,  $104.77^\circ$ ,  $104.96$  и  $105.33^\circ$  соответственно. Отличительной особенностью комплексов **1b-d** является существенный перегиб обменных фрагментов, а также наличие аксиально координированных молекул ДМСО. Причиной смены знака обменного взаимодействия в комплексе **1d** на противоположный является как уменьшение валентного угла, так и существенно меньшая «эффективность» в отношении трансляции обменных эффектов канала обмена, включающего три мостиковых атома (азаиндолат-анион), по сравнению с двухатомным азотным мостиком (пиразолат-анион).

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (з/к № 02.740.11.0255) и РФФИ (грант № 10-03-91171-ГФЕН\_а).

1. Коган В.А., Луков В.В., Новоторцев В.М. и др. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2005, **54**, 592-596.

### СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ $\text{Zn}(\text{II})$ И $\text{Cd}(\text{II})$ С ХИРАЛЬНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ АМИНОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ МОНОТЕРПЕНОВ (+)-3-КАРЕНА И $\alpha$ -ПИНЕНА. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$

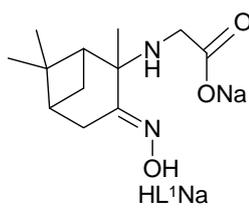
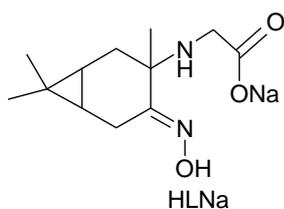
Кокина Т.Е.<sup>1</sup>, Агафонцев А.М.<sup>2</sup>, Маренин К.С.<sup>2</sup>, Глинская Л.А.<sup>1</sup>, Корольков И.В.<sup>1</sup>, Рахманова М.И.<sup>1</sup>,  
Усков Е.М.<sup>1</sup>, Ткачев А.В.<sup>2</sup>, Ларионов С.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А. В. Николаева  
Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Учреждение Российской академии наук Новосибирский институт органической химии  
им. Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения РАН, Россия  
[kokina@niic.nsc.ru](mailto:kokina@niic.nsc.ru)

В последнее время большое внимание обращают на синтез оптически чистых карбоновых кислот на основе терпеноидов, продуцируемых хвойными деревьями и содержащихся в живицах, скипидарах и смолах. Хиральные карбоновые кислоты на основе терпеноидов обладают лечебными свойствами. Комплексы металлов с этими лигандами могут проявлять биологическую активность, а также обладать фотолюминесцентными свойствами. Поиск хиральных люминесцирующих комплексов перспективен для их использования в качестве биосенсоров, в том числе для определения  $\text{Zn}(\text{II})$  и  $\text{Cd}(\text{II})$ .

Нами получены соли хиральных производных аминокислоты на основе природных терпеноидов (+)-3-карена и  $\alpha$ -пинена ( $\text{HLNa}$  и  $\text{HL}^1\text{Na}$  соответственно). Синтезированы координационные



соединения  $\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}$  (I),  $\text{Cd}(\text{HL})\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (II),  $\text{Zn}(\text{HL}^1)\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (III),  $\text{Cd}(\text{HL}^1)\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (IV) и  $\text{Cd}(\text{HL}^1)\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (V). Выращены монокристаллы соединения  $[\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$  (VI). По данным РСА (150 К) кристаллическая структура координационного полимера VI построена из одномерных цепочек, состоящих из молекул  $\text{Zn}(\text{HL})\text{Cl}$ , и молекул воды. Координационный узел

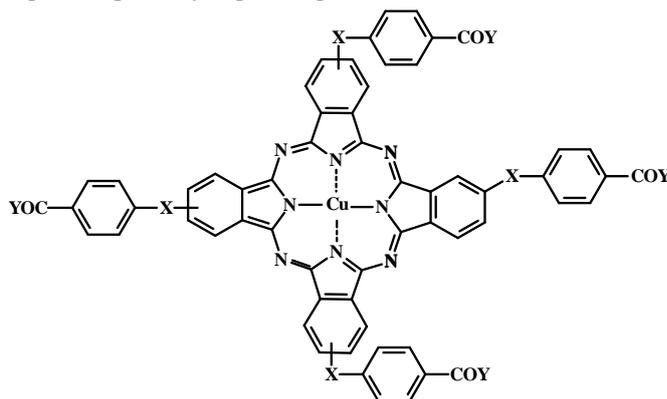
$\text{ZnClN}_2\text{O}_2$  – искаженная квадратная пирамида. Лиганд  $\text{HL}^-$  выполняет тетрадентную хелатно-мостиковую функцию, группа  $\text{CO}_2^-$  связывает два соседних атома Zn. Цепочки объединяются с помощью Н-связей, в которых участвуют молекулы кристаллизационной воды, занимающие в кристалле полости между цепочками. По-видимому, комплексы I–V обладают аналогичным строением. Данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о координации атомов N и O органических лигандов. Записаны спектры возбуждения и фотолюминесценции (ФЛМ) для твердых образцов соединений  $\text{HLNa}$ ,  $\text{HL}^1\text{Na}$ , I–V. В спектрах ФЛМ при 300 К и  $\lambda_{\text{возб.}} = 350$  нм наблюдается широкая полоса с  $\lambda_{\text{max}}$  для II–V в области 412–423 нм, для I  $\lambda_{\text{max}} = 378$  нм. Интенсивность полос в спектрах ФЛМ комплексов I–III, V меньше интенсивности полос в спектрах реагентов  $\text{HLNa}$ ,  $\text{HL}^1\text{Na}$ . В то же время для комплекса IV, содержащего в своем составе две молекулы воды, интенсивность ФЛМ выше, чем для  $\text{HL}^1\text{Na}$ . Интенсивность полос ФЛМ комплексов  $\text{Cd}(\text{II})$  больше, чем у комплексов  $\text{Zn}(\text{II})$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 10-03-00346).

## КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ ФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ

Папахин А.А., Кузмина Е.Л., Майзлиш В.Е., Петров О.А.  
 Научно-исследовательский Институт макрогетероциклов Ивановского  
 государственного химико-технологического университета, Иваново, Россия.  
 ttoc@isuct.ru

В литературе имеются сведения о карбоновых кислотах металлофталоцианинов (МРс) и их производных, в которых карбоксильная группа связана непосредственно с изоиндольным фрагментом, а также через феноксигруппу. Настоящее сообщение посвящено синтезу и исследованию некоторых физико-химических свойств новых карбоновых кислот CuPc - тетра-4-(4'- карбоксифенилсульфанил)- и тетра-4-(4'- карбоксифениламино)фталоцианинов меди и сложных эфиров тетра-4-(4'- карбоксифенилсульфанил)фталоцианина меди.



X = S; Y = OH, OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, OC<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, OC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>  
 X = NH; Y = OH

Исследуемые комплексы получены темплатным синтезом взаимодействием соответствующих фталонитрилов с ацетатом меди в присутствии мочевины. Исходные 4-(4'-карбоксифенилсульфанил)- и 4-(4'-карбоксифениламино)фталонитрилы получены нуклеофильным замещением нитрогруппы в 4-нитрофталонитриле при его взаимодействии с 4-сульфанил- и 4-аминобензойными кислотами соответственно. Синтезированные карбоновые кислоты растворяются в водно-щелочных растворах и ДМФА, в то время как сложные эфиры тетра-4-(4'- карбоксифенилсульфанил)фталоцианина меди обладают растворимостью в органических растворителях (хлороформ, бензол и др.), но теряют растворимость в водных растворах щелочей.

Показано влияние природы растворителей и «мостиковых» (X) групп на характер электронных спектров поглощения (ЭСР). В ДМФА практически все синтезированные комплексы находятся в форме ассоциата, а в хлороформе – в виде мономеров. Установлено, что замена «мостиковых» атомов серы на NH группы приводит к значительному гипсохромному сдвигу Q-полосы в ЭСР растворов полученных карбоновых кислот CuPc в концентрированной серной кислоте, а также снижению склонности к ассоциации в ДМФА. В водном растворе аммиака оба соединения находятся преимущественно в виде ассоциатов. Длина алкильной цепочки в сложных эфирах практически не оказывает влияние на положение Q-полосы в органических растворителях.

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ 2,4-ДИФЕНИЛТРИБЕНЗО-1,4-ДИАЗЕПИНО-2,3-ПОРФИРАЗИНА С ИОНАМИ Mg (II), Zn (II), Cu (II), Co (II), Pd (II) В ПИРИДИНЕ

Фонарева Т.Е., Малясова А.С., Кокарева Е.А., Хелевина О.Г.  
 ГОУВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,  
 НИИ макрогетероциклов Ивановского химико-технологического университета, Иваново, Россия  
 helevina@isuct

В работе изучена кинетика комплексообразования 2,4-дифенилтрибензо-1,4-дiazепино-2,3-порфиразина с ацетатами Mg (II), Zn (II), Co (II), Cu (II) и хлоридом Pd (II). Определены кинетические параметры реакции.

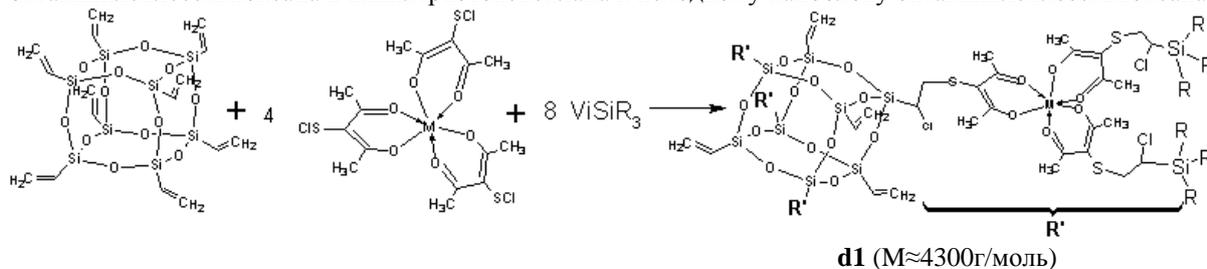
На основании кинетических данных предполагается, что реакция проходит через образование промежуточного комплекса с ионами металлов. Установлен ряд по скоростям образования комплексов. Полученные комплексы выделены и охарактеризованы методами масс-спектрометрии, ЯМР-, ИК- и электронной абсорбционной спектроскопии.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований №09-03-97504 р\_центр\_a и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 г.» Г.К. № 02.740.11.0106.

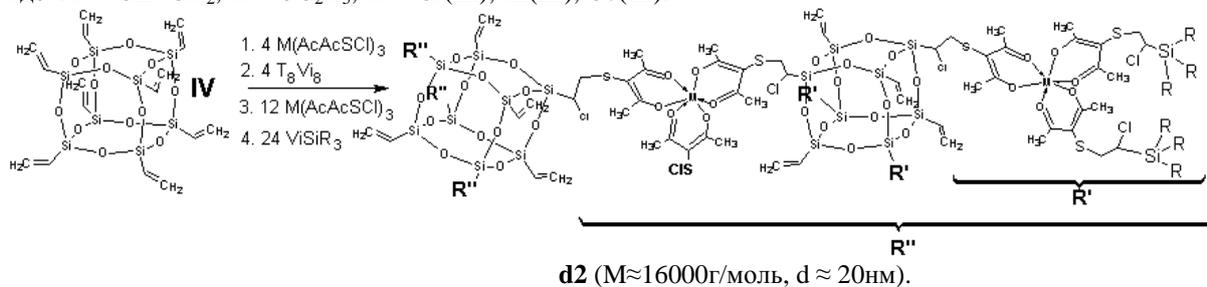
**ДЕНДРИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ОКТАВИНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНА И СУЛЬФЕНИЛХЛОРИДОВ 2,4-ПЕНТАНДИОНАТОВ МЕТАЛЛОВ**

Тутов М.В., Шапкин Н.П., Карпова Е.И., Вовна В.И., Осьмушко И.С., Короченцев В.В.  
 Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия  
 thunderbird87@mail.ru

В настоящей работе были получены кремнийсодержащие дендримеры двух поколений на основе октавинилсилсесквиоксана. Дендримеры первого (**d1**) и второго (**d2**) поколений были получены последовательным присоединением сульфенилхлоридов ацетилацетонатов металлов, октавинилсилсесквиоксана и винилтриэтоксисилана к исходному наноблоку октавинилсилсесквиоксана.



где  $Vi = -CH=CH_2$ ,  $R = -OC_2H_5$ ,  $M = Cr(III), Al(III), Co(III)$ .



где  $R = OC_2H_5$ ,  $AcAc =$  ,  $T_8Vi_8$ -фрагмент октавинилсилсесквиоксана  $(CH_2CHSiO_{1.5})_8$

Состав и строение всех полученных дендримеров исследованы и подтверждены методами ИК-,  $^{29}Si$ -,  $^{13}C$ -ЯМР и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией, а также рентгенофазовым и элементным анализом. Снимки АСМ дендримеров второго поколения (**d2**) на поверхности кремния позволили детектировать отдельные молекулы дендримеров и их микрокристаллические образования диаметром соответственно  $\approx 20$  и  $\approx 100$  нм.

Можно выделить основные преимущества такого рода дендримеров и способа их получения: 1) контролируемый размер и функциональность получаемых наночастиц дендримеров; 2) большая доля кремнийорганической части; 3) универсальность способа получения; 4) доступность и простота получения исходных реагентов; 5) близкие к количественным выходы на всех стадиях синтеза.

По способу получения представленных дендримеров оформлен патент РФ [1].

1. Пат. № 2009134004/04 (047860) РФ, МПК С07F7/18. Способ получения кремнийорганических дендронов / Н.П. Шапкин., М.В. Тутов и др., патентообладатель ФГАОУ ВПО ДВФУ, ИАПУ ДВО РАН.

**ПЕРХЛОРАТЫ АНТИПИРИНИЯ. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА**

Рукк Н.С.<sup>1</sup>, Михайлов В.А.<sup>1</sup>, Альбов Д.В.<sup>2</sup>, Замалютин В.В.<sup>1</sup>, Обухова А.Ю.<sup>1</sup>, Осипов Р.А.<sup>1</sup>  
 Московская государственная академия тонкой химической технологии  
 им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия  
 roukkn@inbox.ru, zamalyutin@mail.ru

Известно, что антипирин (1-фенил-2,3-диметилпиразолон-5,  $C_{11}H_{12}N_2O$ , AP) и его производные обладают интересными фармакологическими свойствами [1]. В работе [2] показано, что биологическая активность комплексных соединений с металлами в ряде случаев может превосходить таковую для лигандов Антипирин обладает основными (электрон-донорными) свойствами, что проявляется в его способности к

протонированию и образованию комплексов с переходными элементами. Работа посвящена исследованию особенностей протонирования антипирина в водных растворах, а также изучению условий образования, строения и свойств перхлоратов антипирина состава  $[\text{APH}]\text{ClO}_4$  и  $[(\text{AP})_2\text{H}]\text{ClO}_4$ .

Методом потенциометрического титрования водных растворов антипирина раствором хлороводородной кислоты при  $30^\circ\text{C}$  и на основании расчетов функции Бьеррума было показано, что в водных растворах существуют протонированные частицы  $[\text{APH}]^+$ ,  $[\text{APH}_2]^{2+}$ ,  $[(\text{AP})_2\text{H}]^+$ . Для оценки соответствующих констант образования проводилась минимизация суммы квадратов отклонений экспериментальных значений функции Бьеррума от рассчитанных значений в рамках модели, учитывающей образование указанных протонированных частиц. Минимизация проводилась методами Нелдера-Мида (*Nelder-Mead*) и дифференциальной эволюции (*Differential Evolution*) с помощью математического пакета *Wolfram Mathematica 7* [3]. Полученное значение константы образования однократно протонированной частицы  $[\text{APH}]^+$  близко к приближенным литературным данным [4, 5], при расчете которых не принималось во внимание наличие других протонированных форм.

Перхлораты антипирина состава  $[\text{APH}]\text{ClO}_4$ ,  $[(\text{AP})_2\text{H}]\text{ClO}_4$  были получены при взаимодействии водного раствора антипирина и стехиометрического количества хлорной кислоты. Монокристаллы были получены из водных растворов методом изотермического испарения при комнатной температуре. Моногидрат перхлората антипирина состава  $[\text{APH}]\text{ClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр. гр.  $P2_1/c$ ). В структуре этого соединения можно выделить водородно-связанные зигзагообразные цепи, построенные из молекул антипирина и воды, а также перхлорат-ионов. Перхлорат антипирина состава  $[(\text{AP})_2\text{H}]\text{ClO}_4$  кристаллизуется в триклинной сингонии (пр. гр.  $P-1$ ). В структуре этого соединения наблюдается чередование объемных комплексных катионов  $[\text{AP}-\text{H}-\text{AP}]^+$  и перхлорат-ионов. Для выделенных в кристаллическом состоянии соединений получены и расшифрованы ИК-спектры поглощения.

1. N.T. Madhu, P.K. Radhakrishnan, M. Grunert et al. *Rev. Inorg. Chem.*, 2003, **23**, 1-23.
2. S.A. Abdel-Latif, H.B. Hassib, Y.M. Issa. *Spectrochim. Acta*, 2007, **A67**, 950-957.
3. B. Champion, A. Strzebonski. *Constrained optimization*. – USA. Champaign: Wofram Research, Inc. 2008. 71 pp.
4. К.И. Евстратова, Н.А. Гончарова, В.Я. Соломко. *Фармация*, 1968, **17**, 33-36.
5. Государственная Фармакопея СССР. X изд. М.: «Медицина». 1968. 1079 с.

## КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА N-(ТРИС(ГИДРОКСИМЕТИЛ)-МЕТИЛ)- $\beta$ -АЛАНИНА

Пестов А.В., Слепухин П.А., Ятлук Ю.Г.

*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия*  
pestov@ios.uran.ru

Современные представления о веществе и материалах требуют обязательного использования понятия о координационных соединениях, поэтому изучение их строения в зависимости от закономерного изменения строения лигандов даст возможность сформулировать выводы, характеризующие как фундаментальные проблемы формирования координационных соединений, так и прикладное значение их использования.

Ранее нами было показано, что монотонное увеличение дентатности в ряду гомологов N-(2-гидроксиэтил)- $\beta$ -аланина приводит к возможности образования олиго- и полиядерных соединений [1]. Так хлоридрат N-(трис(гидроксиметил)-метил)- $\beta$ -аланина ( $\text{Tris-ala}\cdot\text{HCl}$ ) при взаимодействии с основным карбонатом меди (II) образует тетрамерный комплекс состава  $\text{Cu}_4\text{L}_4$ , в котором лиганд дидепротонирован по карбоксильной и гидроксильной группе [2]. Настоящая работа продолжает систематические исследования комплексообразующих свойств перспективного лиганда  $\text{Tris-ala}$ , образующего полиядерные структуры.

Взаимодействие  $\text{Tris-ala}\cdot\text{HCl}$  с основным карбонатом никеля (II) по данным элементного анализа приводит к комплексу состава  $\text{Ni}(\text{Tris-ala})\text{Cl}$  (**1**), что свидетельствует о меньшей силе комплексообразования с ионами никеля(II) по сравнению с ионами меди(II), т.к. лиганд монодепротонирован и хлор остается в качестве противоиона. Попытки получить монокристалл данного соединения для рентгеноструктурного исследования не увенчались успехом, что обусловлено, по-видимому, образованием полимерной координационной структуры. Кристаллизацией комплекса **1** из водного раствора пиридина были получены голубые кристаллы комплекса **2** и исследована его кристаллическая и молекулярная структура методом РСА.

По данным РСА, кристаллы **2** моноклинные, пр.гр.  $P2_1/n$ ,  $a = 13.8096(9)$ ,  $b = 8.3699(4)$ ,  $c = 13.9477(9)$  Å,  $\beta = 90^\circ$ ,  $v = 107.407(6)$  Å<sup>3</sup>,  $R_1 = 0.0339$ ,  $wR_2 = 0.0597$ . Комплекс моноядерный, металлоцентр находится в октаэдрическом координационном окружении, экваториальная плоскость формируется из двух

гидроксильных групп, карбоксилатной группы Tris-ala и молекулы воды. На аксиальной оси находится аминогруппа Tris-ala и молекула пиридина. Комплекс является катионом, противоионом служит внешнесферный ион хлора, формулу комплекса можно записать как  $[\text{Ni}(\text{Tris-ala})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ . Как и в комплексе меди (II) [2], в координации участвуют только две гидроксильные группы Tris-ala.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-1718.2011.3.*

1. Л.С. Молочников, А.В. Пестов, П.А. Слепухин, Ю.Г. Ятлук. *Журн. общей химии*, **79**, 960-968.
2. А.В. Пестов, А.В. Вировец, Н.В. Подберезская, Ю.Г. Ятлук. *Коорд. химия*, **34**, 3-10.

## СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ВКЛЮЧЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С ОРГАНИЧЕСКИМ КАВИТАНДОМ КУКУРБИТ[8]УРИЛОМ

Коваленко Е.А., Федин В.П.

*ИНХ СО РАН, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: cluster@niic.nsc.ru*

В ИНХ СО РАН проведено систематическое изучение методов синтеза и исследование строения новых соединений включения в кукурбит[8]урил (CB[8],  $\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{N}_{32}\text{O}_{16}$ ) комплексов металлов переходного ряда (Fe(II), Co(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II)) с полиаминами (cyclam, cyclen).

Соединения охарактеризованы методами РСА, ЯМР, ИК и ЯМР спектроскопии, электроспрей-масс-спектрометрии, сняты электронные спектры поглощения, проведен термогравиметрический анализ.

Для получения соединений включения применён двухстадийный метод, в котором используется кавитанд, в полость которого предварительно включён полиаминовый лиганд (cyclam, cyclen).

По данным РСА в полученных нами соединениях включения комплекс металла располагается в полости кавитанда (например, строение соединения включения  $\{[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\}^{2+}$  показано на рис. 1). Образующиеся супрамолекулярные соединения достаточно устойчивы и сохраняют структуру «гость-хозяин» в водных растворах. Включение приводит к эллиптическому искажению молекулы CB[8]. По данным ЯМР и электроспрей-масс-спектрометрии комплекс гостя остаётся включённым и в растворе.

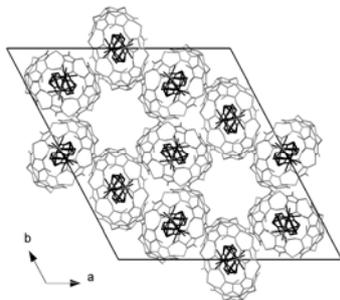


Рис. 2.

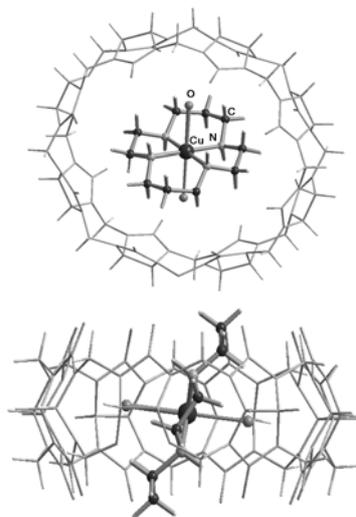


Рис. 1.

В кристаллической структуре молекулы CB[8] образуют чередующиеся слои, одномерные каналы (например, на рис. 2 показана укладка в соединении  $\{\text{cis-}[\text{Ni}(\text{cyclen})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{@CB[8]}\}\text{Cl}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ), заполненные молекулами кристаллизационной воды и противоионами, или укладываются по паркетному типу.

Соединения включения в CB[8] комплексов с цикламом и цикленом, в отличие от самого CB[8], растворимы в воде, что делает их перспективными исходными соединениями для получения новых соединений включения в CB[8] в реакциях «гостевого обмена».

*Работа выполнена при финансовой поддержке ГК № 02.740.11.0628 и МК-1029.2011.3*

## КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ ПОИСК СТРУКТУРЫ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ЦИГЛЕРА-НАТТА НА $\beta\text{-TiCl}_3$

© Сабирова Л.Т.<sup>1</sup>, Хамитов Э.М.<sup>1</sup>, Хурсан С.Л.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Башкирский государственный университет, Россия, Республика Башкортостан, Уфа

<sup>2</sup> Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, Россия, Республика Башкортостан  
E-mail: LisanSabirova@mail.ru

Полимеризация диенов под действием катализаторов Циглера-Натта представляет значительный интерес не только как один из самых распространенных промышленных процессов получения стереорегулярных полимеров, понимание закономерностей ее протекания очень важно с теоретической точки зрения. Фундаментальное значение этого процесса в том что полимеризация диенов является ярким примером одновременно хемо-, регио- и стереоселективной реакции образования С-С связи [1]. Известно, что

полимеризация 1,3-диенов, так же как и полимеризация алкенов, - это полимеризация внедрения. Рост полимерной цепи происходит путем координации мономера на ионе d-металла с последующим его внедрением по связи металл-углерод. В данной работе рассмотрены некоторые аспекты диеновой полимеризации на примере бутадиена. В приближении PBE/SVP изучено строение комплексов состава  $[C_4H_7 \cdot Ti_5Cl_{15}] \cdot C_4H_6$ , которые являются моделью активного центра (АЦ) полимеризации диенов. Данная модель представляет собой состояние АЦ после внедрения молекулы мономера и координирования на терминальном атоме Ti следующей молекулы мономера. АЦ включает в себя концевое звено полимера ( $C_4H_7$ ) и мономер ( $C_4H_6$ ), координированные на терминальном атоме Ti кристаллического фрагмента ( $Ti_5Cl_{15}$ ).

Ранее [2] было установлено что для концевой звена наиболее вероятном состоянием является  $\pi$ -аллил, для которого возможна анти-син-изомеризация полимерного фрагмента, для упрощения модели представленного метильной группой. Следует отметить что при координации  $\pi$ -концевого звена полибутадиена принципиально возможно существование комплексов *supine* (экзо)- и *prone* (эндо)-типа относительно кристаллической цепочки  $Ti_5Cl_{15}$ , что характерно также для молекулы мономера. Наиболее выгодным состоянием мономерного звена является бидентантно координированный (бидентантное координирование мономера на терминальном атоме титана энергетически выгоднее монодентантного на 90 ккал/моль, так как координационная сфера переходного металла больше задействована в связывании с алкенилом) *cis*-бутадиен.. Поэтому в данной работе рассматривали бидентантные комплексы с *cis*-конформацией мономера *supine* (экзо)- и *prone* (эндо)-типа.

Мы провели расчет пространственного строения восьми возможных структур АЦ в дублетном и квартетном спиновом состоянии. Оптимизация строения комплексов в приближении PBE/SVP приводит всего к 5 устойчивым состояниям, наиболее выгодным является АЦ(мультиплетности два) с эндо- $\pi$ -анти-типом концевой звена и эндо-*cis*-мономером.

1. Хурсан С.Л., Монаков Ю.Б. *Вестник Башкирского университета*, 2009, Т.14, С. 1099.
2. Сабирова Л.Т. Хамитов Э.М., Хурсан С.Л. Тезисы Всероссийского конкурса научно-исследовательских работ бакалавров в области химии, БашГУ, ноябрь 2010г., С. 84

## OPTIMIZED ONE-STEP SYNTHESIS OF HETEROLEPTIC SANDWICH-TYPE (PORPHYRINATO)(PHTHALOCYANINATO) LANTHANIDES(III)

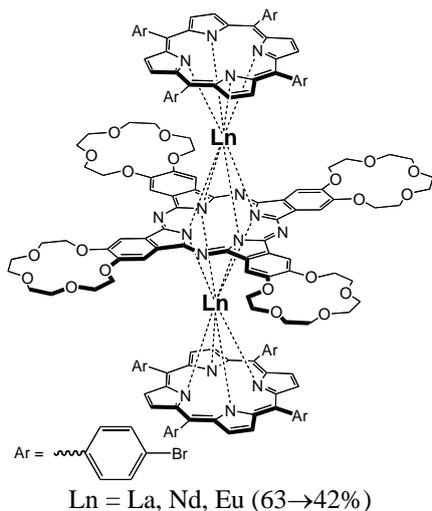
Birin K.P., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu.

A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS

N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS

Leninsky pr., 31, Moscow, Russia, 119991

E-mail: yulia@igic.ras.ru, kirill.birin@gmail.com



Sandwich-type lanthanide (porphyrinato)(phthalocyaninates) are attractive objects for multibit molecular information storage as well as for supramolecular chemistry. Most of the current synthetic approaches towards such complexes are multistep synthetic procedures. This general pathway results in low overall yields of compounds and can not be used for synthesis of early lanthanides complexes. Recently we have developed a one-step technique for regiospecific formation of triple-decker complexes of symmetrical type  $[Por]Ln[Pc]Ln[Por]$  ( $Ln = La - Eu$ ) with yields *ca.* 20-30% in direct interaction of porphyrin, phthalonitrile and  $Ln(acac)_3$  [1,2]. In present work we focused on optimization of synthetic conditions for preparation of triple-decker complexes of the mentioned type and revealing of the influence of different factors onto yields of the products of interaction.

Tetrakis-*meso*-(4-bromophenyl)-porphyrin ( $Br_4TPP$ ) and tetrakis-(15-crown-5)-phthalocyanine ( $(15C5)_4Pc$ ) were chosen as model ligands for the synthesis of heteroleptic complexes  $[Br_4TPP]Ln[(15C5)_4Pc]Ln[Br_4TPP]$ , ( $Ln = La, Nd, Eu$ ). The synthetic conditions were optimized with neodymium complex as an example. The variation of reaction conditions allowed to obtain the desired complex regiospecifically as single product with 55% yield. The temperature was varied in 110-200°C applying the alcohols with different boiling temperatures as solvent (1-butanol → 1-octanol). The found optimal temperature is 160°C with application of 1-hexanol. The interaction occurs within 24 hours to complete conversion of porphyrin. The formation of triple-decker complex requires application of excess of phthalonitrile, while

application of its stoichiometric amount leads to mixture of double- and triple-decker complexes. We presume that the interaction is a tandem process including the generation of lanthanide monoporphyrinate, which further acts as template for tetramerization of phthalonitrile, that results in formation of heteroleptic double-decker complex. The double-decker compound in turn interacts with lanthanide monoporphyrinate, that leads to the target triple-decker complex. The application of the optimized conditions for preparation of lanthanum and europium complexes allowed to obtain the corresponding compounds with 63% and 42% yields for lanthanum and europium, respectively.

*Acknowledgements.* The authors are grateful to Foundation of Russian President for support of young scientists (grant МК-212.2010.3) and Russian Foundation for Basic Research (grant 11-03-00968a).

1. Birin K.P., Gorbunova Yu.G., Tsvadze A.Yu. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2009, **13** (2), 283-290.
2. Birin K.P., Gorbunova Yu.G., Tsvadze A.Yu. *Macroheterocycles*, 2010, **3** (4), 210-217.

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ОБЩЕЙ ФОРМУЛЫ  
ТРАНС-[M(18-КРАУН-6)(ГФА)<sub>2</sub>] ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОСодержащих  
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ CVD**

Севастьянов В.Г., Игнатов П.А., Симоненко Е.П., Кузнецов Н.Т.  
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия  
ignatovpetr@gmail.com

Химия прекурсоров играет ключевую роль в процессах осаждения пленок и покрытий с заданными свойствами, т.к. параметры процессов и дизайн МОСVD-установок определяются совокупностью физико-химических свойств используемых соединений. Нахождение общих закономерностей изменения свойств, в свою очередь, связано с решением вопросов целенаправленного синтеза летучих соединений металлов с заданными характеристиками.

Ранее в работах [1, 2, 3] на основании структурно-термохимического подхода [4] и экспериментальных данных было доказано, что координационные соединения общей формулы *транс*-[M(18-краун-6)(ГФА)<sub>2</sub>], где M = Ca, Sr, Ba, Pb; 18-краун-6 = 1,4,7,10,13,16 – гексаоксациклооктадекан; ГФА = 1,1,1,6,6,6-гексафтор-2,4-пентандион, плавятся в близких температурных интервалах и начинают сублимировать (~10<sup>-2</sup> мм рт. ст) при одной температуре, переходя в газовую фазу без разложения. Синтез координационных соединений по аналогичной методике, где в качестве центрального атома выступали d-металлы в степени окисления +II, привел к образованию комплексов общей формулы *цис*-[M(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(ГФА)<sub>2</sub>](18-краун-6), которые в свою очередь оказались нелетучими и разлагались при температуре 50 °С и давлении 10<sup>-2</sup> мм рт ст [5].

Целью работы являлись синтез новых летучих координационно насыщенных соединений металлов общей формулы *транс*-[M(18-краун-6)(ГФА)<sub>2</sub>], где M = Mn, Co, Cd, обладающих равной летучестью, и их апробация для получения оксидных покрытий в процессе химического осаждения из газовой фазы.

Синтез соединений проводился в инертной атмосфере в смеси безводных растворителей CH<sub>3</sub>CN:CH<sub>3</sub>OH. Идентификация осуществлялась с использованием химического анализа на металл, элементного СНН-анализа, ИК-спектрокопии, РФА. Термическое поведение соединений исследовано на термоанализаторе STD Q600 в токе аргона, установлены интервалы плавления, температуры термодеструкции. Определен интервал температур начала препаративной сублимации синтезированных комплексов, который составил 93-96 °С (давление 10<sup>-2</sup> мм рт ст).

Синтезированные координационные соединения использовались в качестве прекурсоров для получения тонких пленок металлов и оксидов металлов методом химического осаждения из газовой фазы. Морфология полученных покрытий исследовалась с использованием методов атомно-силовой микроскопии, сканирующей электронной микроскопии; установлен средний размер частиц.

1. T.M. Polyanskaya, M.A. Chistyakov, E.P. Simonenko, V.G. Sevast'yanov, N.T. Kuznetsov. *Inorg. Chim. Acta*, 2009, **362**, 5133-5138.
2. В.Г. Севастьянов, М.А. Чистяков, Е.П. Симоненко, Г.К. Фукин, Н.Т. Кузнецов. *Коорд. химия*. 2008, **34**, 163-172.
3. М.А. Чистяков, V.G. Sevast'yanov, N.T. Kuznetsov, E.P. Simonenko. *Rus. J. Coord. Chem.* 2006, **32**, 693-700.
4. D. V. Sevast'yanov, V. G. Sevast'yanov, E. P. Simonenko, T. Kemmitt, G. J. Gainsford, N. T. Kuznetsov. *Thermochimica Acta*, 2002, **381**, 173-180.
5. М.А. Чистяков, Е.П. Симоненко, Г.К. Фукин, Н.Т. Кузнецов. *The 38th International Conference on Coordination Chemistry – ICCS, Jerusalem, Israel, July 20 – 25, 2008*, 337.

## ОСОБЕННОСТИ ВНЕШНЕСФЕРНОГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМАХ $M^{2+} : [CoEtm_2Amb]$

Качоровская О.П.<sup>1</sup>, Гребенюк А.Г.<sup>2</sup>, Трачевский В.В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев, Украина

<sup>2</sup>Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, Киев, Украина

<sup>3</sup>Технический Центр НАН Украины, Киев, Украина

[otmur@ukr.net](mailto:otmur@ukr.net)

В реальных системах при введении внутрикислотных соединений (ВКС) в растворы, содержащие ионы металлов  $M^{2+}$  разной природы, может происходить взаимодействие  $M^{2+}$  с донорными атомами ВКС, образующими координационную сферу комплексов. В случае *mer*- и *fac*- $\alpha$ -аминобутирато-бис-( $\beta$ -аминоэтилата)  $Co(III)$  состава  $[CoEtm_2Amb] * nH_2O$  ( $Etm : NH_2C_2H_4O^-$ ;  $Amb : NH_2CH(C_2H_5)COO^-$ ;  $n : 1 \div 3$ ) – это *cis*-расположенные атомы кислорода двух координированных  $\beta$ -аминоэтилат-ионов.

С целью определения оптимальных условий образования, состава и строения системы  $M^{2+} : 3 * [CoEtm_2Amb]$  ( $M : Co, Ni$ ) были изучены методами ЯМР  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{59}Co$ ,  $^{14}N$ , ЭСП и ИК-спектроскопии.

Установлено, что при возрастании числа ВКС, входящих в координационную сферу  $M^{2+}$ , происходит ступенчатое замещение атомов кислорода молекул воды атомами кислорода  $\beta$ -аминоэтилат-ионов ВКС. Полученные соединения состава  $[M^{2+}(CoEtm_2Amb)_3]X_2$  ( $X : Cl^-; Br^-; NO_3^-; \frac{1}{2}SO_4$ ) хорошо растворимы в воде и метаноле, а также участвуют в реакциях двойного обмена с сохранением неизменным состава полиядерного катиона.

В ЭСП соединений  $[M^{2+}(CoEtm_2Amb)_3]X_2$  наблюдается небольшое высокочастотное смещение d-d полос и уменьшение их интенсивности по сравнению со спектрами комплексов  $[CoEtm_2Amb]$ , но характер спектров свидетельствует о сохранении строения исходных ВКС.

Проведенные квантово-химическими методами моделирование и расчет пространственного строения, геометрических параметров и энергетических характеристик соединений  $[M^{2+}(CoEtm_2Amb)_3]X_2^*$ , позволяют сделать вывод, что в полученных полиэдрах донорные атомы кислорода  $\beta$ -аминоэтилат-ионов трех ВКС, независимо от их геометрической конфигурации (*mer*- или *fac*-), формируют октаэдрическое окружение ионов  $M^{2+}$ , вследствие чего образуются четырехъядерные комплексы.

Таким образом, структурно-топологическое поведение изомеров  $[CoEtm_2Amb] * nH_2O$  в реакциях с солями  $Co(II)$  и  $Ni(II)$  хорошо согласуется с выводами о геометрической конфигурации этих соединений.  
\* Расчеты выполнены ограниченным методом Хартри-Фока-Рутана с использованием базисного набора SVKJC (использован программный комплекс GAMESS для MS Windows).

### ВЛИЯНИЕ ГИДРАТАЦИИ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 2,2-ДИФТОРО-4-МЕТИЛНАФТО-[1,2-E]-1,3,2-ДИОКСАБОРИНА

Львов И. Б., Федоренко Е. В., Мирочник А. Г., Вовна В. И.

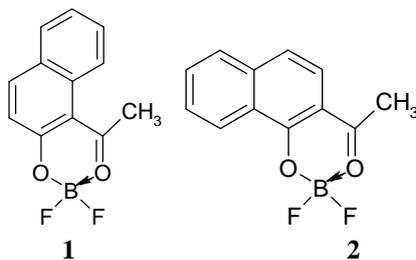
Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Российская Федерация

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Российская Федерация

e-mail: lvov@vido.dvfu.ru

$\beta$ -Дикетонаты дифторида бора обладают интенсивной флуоресценцией как в кристаллическом состоянии, так и в растворах, в связи с чем находят применение в качестве лазерных красителей, активных компонентов солнечных коллекторов, в органических светодиодах. Нами впервые обнаружено обратимое явление «включения-выключения» люминесценции при добавлении воды к растворам 2,2-дифторо-4-метилнафто-[2,1-e]-1,3,2-диоксаборина в органических растворителях. Экспериментальные исследования и квантовохимические расчеты показали, что процесс гидратации в апротонных растворителях сопровождается реорганизацией сольватной оболочки люминофора, образованием водородных связей с молекулами воды и разрушением электронного донорно-акцепторного (ЭДА) комплекса, что приводит к резкому изменению спектрально-люминесцентных характеристик 2,2-

дифторо-4-метилнафто-[2,1-е]-1,3,2-диоксаборина. В данной работе исследован процесс гидратации в ацетоне 2,2-дифторо-4-метилнафто-[1,2-е]-1,3,2-диоксаборина (**1**), изомерного 2,2-дифторо-4-метилнафто-[2,1-е]-1,3,2-диоксаборину (**2**).



Выяснен механизм влияния воды на оптические свойства растворов **1** в органических растворителях методами люминесценции и квантовой химии, установлена электронная структура **1** и его гидратированных форм, проведено теоретическое моделирование электронных спектров поглощения данных структур.

Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции регистрировали на спектрометре Shimadzu RF-5301PC. Электронные спектры поглощения были получены на спектрофотометре СФ-256. Квантовохимические расчеты проведены с использованием теории функционала плотности (DFT), электронные спектры поглощения рассчитаны методом TDDFT.

Предложен двухстадийный механизм процесса гидратации **1**. Первая стадия, сопровождающаяся bathochromным смещением спектра люминесценции, соответствует внедрению молекул воды в сольватную оболочку димера. Гипсохромное смещение спектра люминесценции при высоких концентрациях воды свидетельствует о распаде ЭДА между молекулами люминофора **1** и образовании нового гидратного комплекса между молекулой **1** и водой, что подтверждается спектральными данными. Квантовохимическими расчетами определены места локализации молекул воды, установлена природа электронных состояний, подтверждены экспериментально наблюдаемые изменения в спектрах люминесценции и поглощения.

#### КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ZN-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИН-1,4-ДИАЗОБИЦИКЛО[2.2.2]ОКТАН

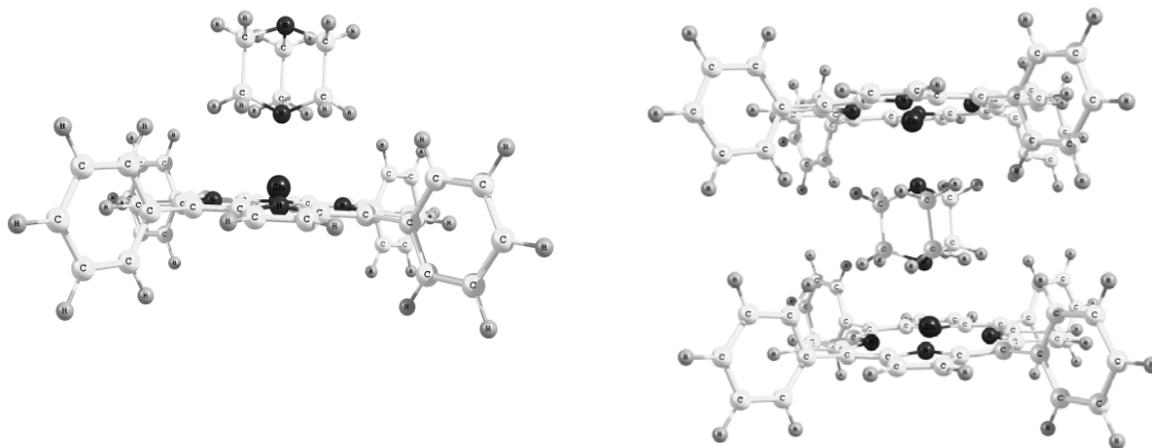
Федорова И.В.<sup>1</sup>, Киселев М.Г.<sup>1,2</sup>, Сафонова Л.П.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет

<sup>2</sup>Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН

[fiv@isc-ras.ru](mailto:fiv@isc-ras.ru)

Квантово-химический расчет структуры исходных молекул Zn-тетрафенилпорфирина и 1,4-диазобикакло[2.2.2]октана и образующихся молекулярных комплексов (рисунок) выполнен методом B3LYP/6-31G\* с использованием программного пакета GAUSSIAN-03. Для исходных молекул и комплексов проведена полная оптимизация геометрии без наложения ограничений по симметрии. Каждая оптимизированная структура соответствует глобальному минимуму на гиперповерхности потенциальной энергии.



Показано, что благодаря сильным акцепторным свойствам атомов азота в молекуле 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана, возможно образование стабильных комплексов с переносом заряда. Значение энергии межмолекулярного взаимодействия соответствует -210.04 кДж/моль для комплекса со стехиометрией 2:1 и -131.28 кДж/моль для комплекса эквивалентного состава. Установлено, что величины межъядерных расстояний и валентных углов молекулы Zn-тетрафенилпорфирина сильно изменяются в сравнении со значениями, полученными для комплексов. Так, если геометрическое строение исходного макроцикла характеризуется плоско-квадратным окружением тетракоординированного атома Zn ( $r(N-Zn)=2.02 \text{ \AA}$ ,  $\angle N-Zn-N=180^\circ$ ), то при образовании комплексов атом металла выходит из плоскости макроцикла, что приводит к ее искажению ( $r(N-Zn)=2.07 \text{ \AA}$ ,  $\angle N-Zn-N=154.0^\circ$  для комплекса 1:1 и  $r(N-Zn)=2.07 \text{ \AA}$ ,  $\angle N-Zn-N=154.5^\circ$  для комплекса 1:2). Расстояние между атомом азота молекулы 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана и Zn-тетрафенилпорфирина одинаково для обоих комплексов и составляет 2.15  $\text{ \AA}$ . На основе данных НВО-анализа установлено, что величина перенесенного заряда и значение энергии, связанной с перекрыванием орбиталей несколько больше в комплексе 2:1, чем в комплексе 1:1.

### СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ С СЕРА-АЗОТНЫМИ ГЕТЕРОЦИКЛАМИ

Баширов Д.А.<sup>1</sup>, Сухих Т.С.<sup>1</sup>, Конченко С.Н.<sup>1</sup>, Семенов Н.А.<sup>2</sup>, Зибарев А.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск, Россия  
bashirov@ngs.ru

В последние годы интенсивно развивается химия халькоген-азотных гетероциклических радикалов. Интерес к таким соединениям связан с тем, что их можно использовать в качестве строительных блоков для дизайна молекулярных магнетиков и проводников. Недавние наши исследования показали, что производные 1,2,5-тиадиазолов могут быть легко восстановлены до анион-радикалов с помощью разных восстанавливающих агентов, например, щелочных металлов [1] или металлоценов [2]. Целью данной работы является синтез комплексов переходных металлов с рядом производных 1,2,5-тиадиазолов, в которых будут присутствовать уже два электроноакцепторных центра: атом металла и сера-азотный гетероцикл. Восстановлением таких комплексов можно получить соединения с интересными магнитными свойствами.

В работе были изучены реакции  $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$  с бензотиадиазолом, его 4-гидрокси- и 4-амино-производными, а также с ацетонафто [1,2-с]-1,2,5-тиадиазолом. Было установлено, что реакция  $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$  с бензотиадиазолом в соотношении 1:1 приводит к образованию биядерного комплекса  $[\text{Ir}_2\text{Cp}^*_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{S})\text{Cl}_4]$ , в котором сера-азотный гетероцикл является мостиковым бидентатным лигандом. В реакции  $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$  с 4-гидрокси-бензотиадиазолом в том же соотношении были получены уже два продукта:  $[\text{IrCp}^*(\text{C}_6\text{H}_3\text{ON}_2\text{S})\text{Cl}]$  и  $[\text{Ir}_2\text{Cp}^*_2(\text{C}_6\text{H}_3\text{ON}_2\text{S})\text{Cl}_3]$  (схема 1.). В тоже время, в реакциях  $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$  с 4-амино-бензотиадиазолом или ацетонафто [1,2-с]-1,2,5-тиадиазолом даже при избытке исходного комплекса иридия, были выделены только моноядерные комплексы типа  $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2\text{L}]$ , в которых соответствующие гетероциклы координируются монодентатно атомом N гетероцикла.

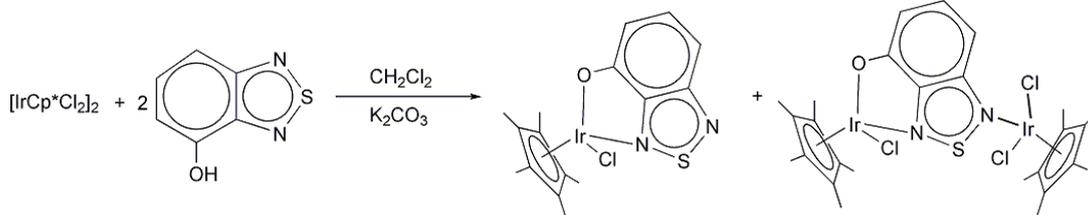


Схема 1

Строение полученных соединений было установлено с помощью РСА и подтверждено набором физико-химических методов.

Авторы благодарны за финансовую поддержку РФФИ (10-03-00385) и СО РАН (интеграционные проекты 17 и 105).

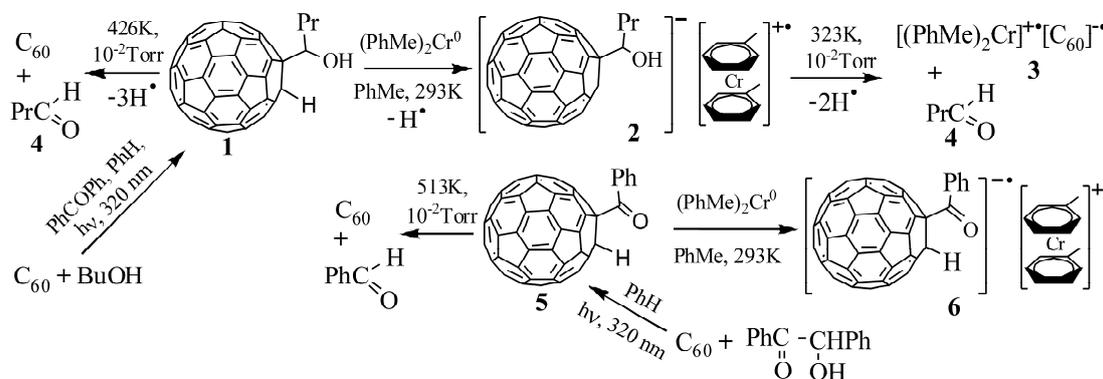
1. S.N. Konchenko, N.P. Gritsan, A.V. Lonchakov, et al., *Mendeleev Commun.* 2009, **19**, 7-9.
2. S.N. Konchenko, N.P. Gritsan, A.V. Lonchakov, et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008, 3833-3838

**BIS(TOLUENE)CHROMIUM (1-HYDROXYBUTYL)FULLERIDE AND BIS(TOLUENE)CHROMIUM 1-(BENZOYL)-1,2-DIHYDROFULLERIDE**

Markin G.V., Lopatin M.A., Shavyrin A.S., Kuropatov V.A., Domrachev G.A.

*Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Science, Nizhnii Novgorod, Russia  
mag@iomc.ras.ru*

$(\text{PhMe})_2\text{Cr}^0$  reacts with 1-(1'-hydroxybutyl)-1,2-dihydrofullerene ( $\text{Pr-CH-OH})\text{C}_{60}\text{H}$  (**1**) in PhMe at 293 K to form brown ion-radical salt bis(toluene)chromium (1-hydroxybutyl)fulleride  $[(\text{PhMe})_2\text{Cr}]^+[(\text{Pr-CH-OH})\text{C}_{60}]^-$  (**2**). The salt **2** is insoluble in aliphatic hydrocarbon solvents, soluble in THF. The EPR of the crystalline salt **2** at 293 K shows a single line  $\Delta H = 27.3$  G,  $g = 1.98804$ . The EPR of the freshly prepared salt **2** THF solution at 290 K shows a hyperfine line typical for  $(\text{arene})_2\text{Cr}^{+\bullet}$ ,  $g = 1.98612$ ,  $a_{\text{H}} = 3.51$  G. The UV/vis spectroscopy of the freshly prepared salt **2** THF solution at 290 K shows anion  $(\text{C}_{60}\text{R})^-$  absorption band at  $\lambda = 660$  nm. The salt **2** decomposes in THF solution at 290 K to form  $[(\text{PhMe})_2\text{Cr}]^+[\text{C}_{60}]^{\bullet-}$  (**3**). Crystalline salt **2** is stable at 290 K and begins to decompose above 323 K in evacuated glass systems ( $10^{-2}$  Torr) to form **3** and butanal  $\text{Pr-(H)C=O}$  (**4**). Initial compound **1** is stable in THF solution and begins to decompose above 426 K in evacuated glass systems ( $10^{-2}$  Torr) to form  $\text{C}_{60}$  and (**4**). Thus, carbon-carbon bond  $\text{Pr(OH)HC}\dots\text{C}_{60}$  in **1** is more stable than in **2**.



$(\text{PhMe})_2\text{Cr}^0$  reacts with 1-(benzoyl)-1,2-dihydrofullerene ( $\text{Ph-C=O})\text{C}_{60}\text{H}$  (**5**) in PhMe at 293 K to form brown ion-radical salt bis(toluene)chromium 1-(benzoyl)-1,2-dihydrofulleride  $[(\text{PhMe})_2\text{Cr}]^+[(\text{Ph-C=O})\text{C}_{60}\text{H}]^-$  (**6**). The salt **6** is insoluble in aliphatic hydrocarbon solvents, soluble in THF. The EPR of the crystalline salt **6** at 293 K shows a single line  $\Delta H = 18.5$  G,  $g = 1.99005$ . The EPR of the salt **6** THF solution at 290 K shows a line,  $g = 1.99953$  which is  $[(\text{Ph-C=O})\text{C}_{60}\text{H}]^{\bullet-}$  (**7**) contribution and a hyperfine line typical for  $(\text{arene})_2\text{Cr}^{+\bullet}$ ,  $g = 1.98642$ ,  $a_{\text{H}} = 3.50$  G. The UV/vis spectroscopy of the salt **6** THF solution at 290 K shows absorption bands of **7** at  $\lambda = 990$  and  $1020$  nm. Heating salt **6** THF solution above 313 K yields **3**. Initial compound **5** is stable in THF solution and begins to decompose above 513 K in evacuated glass systems ( $10^{-2}$  Torr) to form  $\text{C}_{60}$  and benzaldehyde  $\text{Ph-(H)C=O}$ . The compound **5** was prepared by UV-irradiation of PhH solution of  $\text{C}_{60}$  and benzoin (1:1.4 molar ratio) and purified by chromatography on a silica gel column with decaline-PhMe (4:1) as eluent. *The work was performed with the support of RFBR (10-03-00968, 11-03-00789-a, 11-03-97051-p-p-a, 11-03-97058-p-p-a, 11-03-97062-p-p-a), Ministry of Science and Edu. (P-337).*

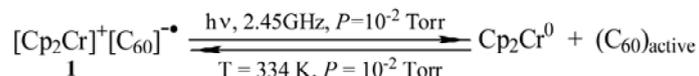
**BIS(CYCLOPENTADIENYL)CHROMIUM FULLERIDE DECOMPOSITION AND EPR STUDY OF BIS(META-XILENE)MOLYBDENUM [70]FULLERIDE**

Markin G.V., Ketkov S.Yu., Kuropatov V.A., Domrachev G.A.

*Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Science, Nizhnii Novgorod, Russia  
mag@iomc.ras.ru*

The thermal decomposition of bis(cyclopentadienyl)chromium fulleride  $[\text{Cp}_2\text{Cr}]^+[\text{C}_{60}]^{\bullet-}$  (**1**) was performed in evacuated glass systems ( $10^{-2}$  Torr). Volatiles were trapped using liquid  $\text{N}_2$ . Complex **1** begins to decompose above 383 K. Twenty-five percent of the bis(cyclopentadienyl)chromium sublimes when the complex **1** is heated from 383 up to 623 K. The remainder of the bis(cyclopentadienyl)chromium decomposes in the solid residue. The decomposition of **1** by microwave irradiation (S band) was performed in evacuated glass ampoule ( $10^{-2}$  Torr). The microwave radiation source was a cavity magnetron (700 watt) with the frequency close to 2.45 GHz. The complex **1** dissociates by microwave irradiation to form mixture of  $\text{Cp}_2\text{Cr}^0$  and active  $\text{C}_{60}$ . The decomposition of bis(cyclopentadienyl)chromium moiety is not observed. Heating the mixture of  $\text{Cp}_2\text{Cr}^0$  and

active  $C_{60}$  at 334 K in evacuated ( $10^{-2}$  Torr) glass ampoule yields the initial complex **1**. Thus, taking into account that the microwave irradiation leads to heating the sample, there is equilibrium.



The EPR spectrum of crystalline bis(m-xilene)molybdenum [70]fulleride (**2**) at 300 K shows a single line with  $\Delta H = 16.8$  G and  $g = 1.98354$ , which is characteristic for  $(m\text{-xilene})_2\text{Mo}^{\bullet+}$ . On heating **2** in the 350 - 470 K range the  $g$ -factor significantly shifts (Fig. 1) and the EPR spectrum of crystalline **2** at 470 K is the single line with  $\Delta H = 121.7$  G and  $g = 1.98947$  which is intermediate between those characteristic for  $(m\text{-xilene})_2\text{Mo}^{\bullet+}$  and  $[\text{C}_{70}]^{\bullet-}$ . Thus, below 350 K fulleride **2** is the ion-radical dimer  $[(m\text{-xilene})_2\text{Mo}^{\bullet+}(\text{C}_{70})^{\bullet-}]_2$ . It is significantly stable than  $[(m\text{-xilene})_2\text{Mo}^{\bullet+}(\text{C}_{60})^{\bullet-}]_2$  which dissociates above 120 K.

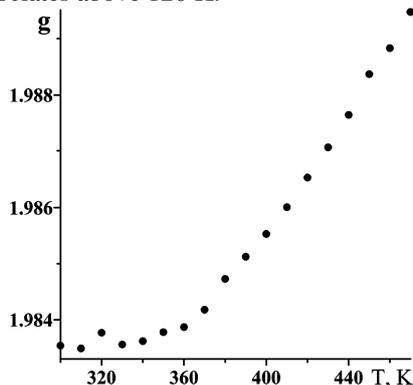


Fig 1 Temperature dependence of the  $g$ -factor value of the bis(m-xilene)molybdenum fulleride

The work was performed with the financial support of RFBR (10-03-00968, 11-03-00789-a, 11-03-97051-p-p-a, 11-03-97058-p-p-a, 11-03-97062-p-p-a), Ministry of Science and Edu. (P-337).

### ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРАТА БИУРЕТА

Бабкина Т.С.<sup>1</sup>, Кузнецов А.В.<sup>1</sup>, Пащенко Л.Л.<sup>1</sup>, Мирошниченко Е.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт химической физики Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: [Tatiana.babkina86@gmail.com](mailto:Tatiana.babkina86@gmail.com)

Биурет,  $(\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH}$ , является побочным продуктом синтеза удобрения карбамида (мочевины),  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ . Так как  $(\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH}$  ядовит для растений, при получении мочевины и ее хранении необходимо создать условия, которые способствовали бы минимальному содержанию в конечном продукте как самого биурета, так и его производных. Построение термодинамических моделей фаз трехкомпонентной системы  $(\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH} - \text{H}_2\text{O}$  является одним из основных этапов оптимизации технологии получения карбамида с пониженным содержанием биурета. Ранее методами термического анализа были построены кривые ликвидуса в бинарных подсистемах указанной тройной системы [1]; настоящая работа является продолжением этих исследований.

Целью ее является изучение стехиометрической фазы – гидрата биурета, образующейся в системе  $(\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH} - \text{H}_2\text{O}$ . Проведен синтез, уточнена формула соединения и изучены его термодинамические свойства.

Экспериментальная часть работы выполнена методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ) на приборах NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix и NETZSCH TG 209 F1 Iris. Энтальпию растворения определяли на микрокалориметре Кальве фирмы Setaram.

Гидрат биурета синтезировали медленным охлаждением из раствора, полученные кристаллы сушили на воздухе. Соединение охарактеризовано методами ТГ, ДСК, РФА и элементного анализа. По результатам гравиметрического и элементного анализа был сделан вывод, что гидрату биурета может быть приписана формула  $\text{C}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{H}_5 \cdot (0.70 \pm 0.05) \text{H}_2\text{O}$ . Методами ДСК и ТГ-анализа определена область термической устойчивости гидрата биурета. Было показано, что при температуре  $110^\circ\text{C}$  гидрат биурета претерпевает разложение.

На основании данных по энтальпии растворения была оценена энтальпия образования гидрата биурета. Полученный массив экспериментальных данных будет включен в термодинамическое моделирование фаз системы  $(\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH} - \text{H}_2\text{O}$ .

1. T.S. Babkina, A.V. Kuznetsov. . *J. Therm. Anal. Cal.*, 2010, **101**(1), 33-40.

## ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ ОЛИГОГЕРМАНЫ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА

Зайцев К.В.<sup>1</sup>, Капранов А.А.<sup>1</sup>, Чураков А.В.<sup>2</sup>, Карлов С.С.<sup>1</sup>, Зайцева Г.С.<sup>1</sup>

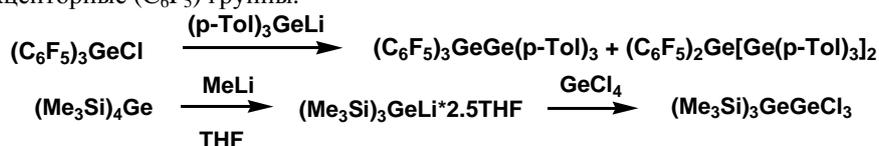
<sup>1</sup> Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup> ИОХ им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

zaitsev@org.chem.msu.ru

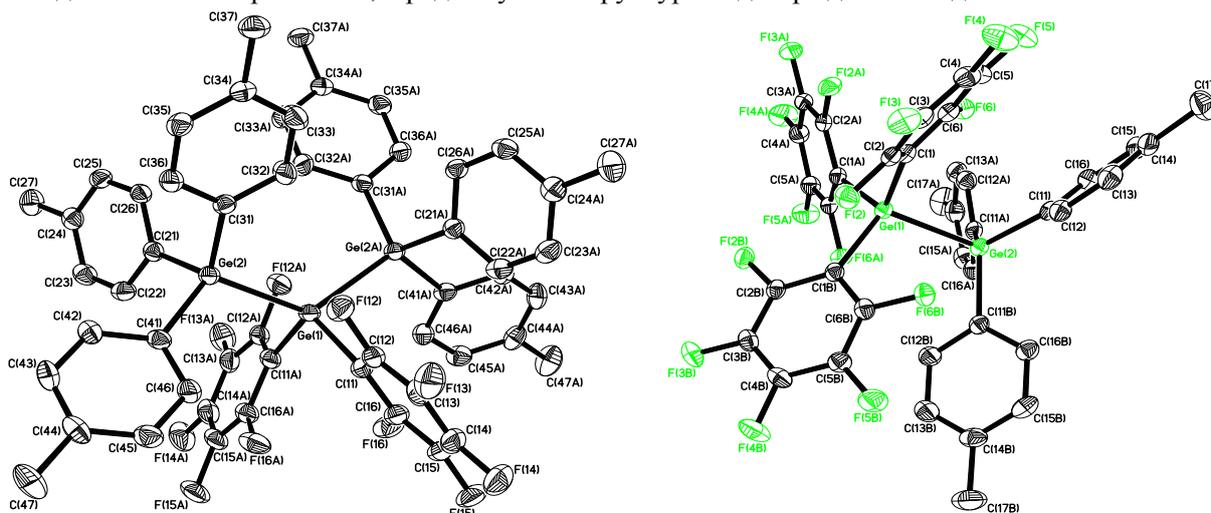
Соединения IV группы ( $\text{Э} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ), содержащие связь Э-Э, привлекают значительное внимание исследователей как тяжелые аналоги насыщенных углеводородов. В отличие от углеродсодержащих соединений, в соединениях Si, Ge, Sn подобного рода наблюдается  $\sigma$ -делокализация, т.е. электроны связи элемент-элемент делокализованы между всеми связанными атомами элемента. Подобный факт может привести к интересным оптическим и электронным свойствам, включая термохромизм, проводимость, нелинейно оптические свойства. При этом следует отметить, что олигогерманы исследованы в значительно меньшей степени, чем аналогичные соединения кремния и олова [1].

Нами была исследована группа дигерманов, содержащих при соседних атомах германия донорные (p-Tol, TMS) и акцепторные ( $\text{C}_6\text{F}_5$ ) группы.



Полученные соединения изучены методом УФ спектроскопии и характеризуются поглощением в области 220-290 нм. При этом следует отметить, что введение к соседним атомам германия донорных и акцепторных групп приводит к сдвигу поглощения связи Ge-Ge в длинноволновую область.

Состав полученных соединений установлен элементным анализом, строение исследовано методом ЯМР спектроскопии, в ряде случаев структура подтверждена методом РСА.



1. M.L. Amadoruge, C.S. Weinert, *Chem. Rev.*, 2004, **108**, 4253-4294.

## СТРОЕНИЕ ГИДРОКСОАНТИМОНАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ПО ДАННЫМ СПЕКТРАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

Мельник Е.А., Михайлов А.А., Чураков А.В., Приходченко П.В., Новоторцев В.М., Трипольская Т.А.

Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31, Россия

Изучение химии растворимых в воде соединений сурьмы(V) представляет значительный интерес, поскольку данный элемент является легирующим компонентом в соединениях с различными оксидами (например, с оксидом цинка, диоксидом олова), соединения сурьмы перспективны в качестве фотокатализаторов, а также играют важную роль в геохимии и химии окружающей среды. Тем не менее, до настоящего времени данные о строении гидроксоантимонатов в твердых фазах и водных растворах ограничены.

Новые гидроксоантимонаты щелочных металлов  $K_2[Sb(O)(OH)_5]$ ,  $Na[Sb(OH)_6]$ ,  $Cs[Sb(OH)_6]$  и  $Cs_2[Sb_2(\mu-O)_2(OH)_8]$  выделены из водных растворов и охарактеризованы методами РСА, РФА, термического анализа и ИК-спектроскопии. Впервые структурно охарактеризованы ионы  $[Sb(=O)(OH)_5]^{2-}$  (рис.1) и  $[Sb_2(\mu-O)_2(OH)_8]^{2-}$  (рис.2). По данным электроспрей масс-спектрометрии равновесие в водных растворах гидроксо соединений  $Sb(V)$  существенно не зависит от pH. В водных растворах антимонатов щелочных металлов в диапазоне значений pH 4 – 10 преобладают моно- и биядерные формы  $Sb(V)$ .

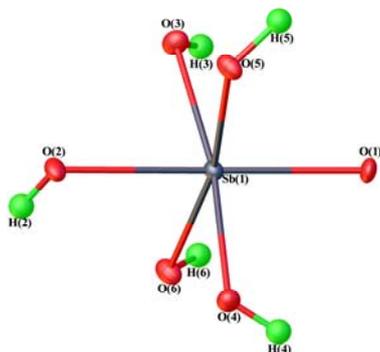


Рисунок 1. Строение  $[Sb(=O)(OH)_5]^{2-}$  по данным РСА

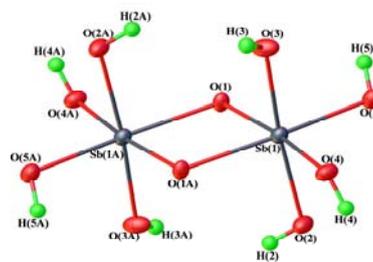


Рисунок 2. Строение аниона  $[Sb_2(\mu-O)_2(OH)_8]^{2-}$  по данным РСА

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 11-03-00551, 11-03-92478), Совета по грантам Президента РФ (НШ-8503.2010.3), Программ РАН, Министерства образования и науки (ГК № 16.740.11.0428).

### ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ БИНАРНЫХ КАРБОКСИЛАТОВ ПАЛЛАДИЯ $Pd_3(\mu-RCO_2)_6$ (R = $CH_2Cl$ , Me, $C_6H_{11}$ , $CMe_3$ ) В РАСТВОРЕ БЕНЗОЛА

Подобедов Р.Е.<sup>1,2</sup>, Носова В.М.<sup>3</sup>, Ефименко И.А.<sup>1</sup>, Гарбузова И.А.<sup>4</sup>, Локшин Б.В.<sup>4</sup>.

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

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

<sup>3</sup>Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений, Москва, Россия

<sup>4</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва, Россия  
bambryounger@gmail.com

Бинарные карбоксилаты палладия  $Pd_3(\mu-RCO_2)_6$  являются объектами интенсивных исследований связанных с изучением каталитических процессов и реакций получения смешаннолигандных карбоксилатных комплексов. Как правило, такие процессы происходят в среде органических растворителей. Принято считать, что строение бинарных карбоксилатов палладия в таких растворах идентично их строению в твердом виде. Однако в [1–2] было показано изменение состояния карбоксилатов палладия в органическом растворителе в присутствии воды.

Цель настоящего исследования – изучение методами ИК- и ЯМР-спектроскопии строения  $Pd_3(\mu-RCO_2)_6$  (R =  $CH_2Cl$ , Me,  $C_6H_{11}$ ,  $CMe_3$ ) в растворе бензола. По данным РСА  $Pd_3(\mu-RCO_2)_6$  (R =  $CH_2Cl$ , Me,  $C_6H_{11}$ ,  $CMe_3$ ) – циклические тримеры, атомы палладия в которых координируют мостиковые карбоксилатные лиганды. Полосы асимметричных и симметричных колебаний мостиковых карбоксилатных группы в ИК-спектрах твердых образцов проявляются в области  $1631–1601\text{ см}^{-1}$  и  $1421–1412\text{ см}^{-1}$  соответственно.

$Pd_3(\mu-RCO_2)_6$	Растворитель	$\nu_{as}(COO^-)$ , $\text{см}^{-1}$	Изучение растворов $Pd_3(\mu-RCO_2)_6$ (R = $CH_2Cl$ , Me, $C_6H_{11}$ , $CMe_3$ ) в абсолютном бензоле методом ИК-спектроскопии показало, что комплексы сохраняют свое строение. Однако, исследование растворов $Pd_3(\mu-RCO_2)_6$ (R = $CH_2Cl$ , Me, $C_6H_{11}$ , $CMe_3$ ) в бензоле, содержащем следовые количества воды, показывает, что в ИК-спектре появляются дополнительные полосы в области асимметричных колебаний карбоксилатной группы (таблица).
R = $CH_2Cl$	$C_6H_6$	1634, 1616	
	$C_6H_6/H_2O$	1636, 1620, 1597, 1565	
R = Me	$C_6H_6$	1612	
	$C_6H_6/H_2O$	1612, 1599, 1565	
R = $C_6H_{11}$	$C_6H_6$	1603	
	$C_6H_6/H_2O$	1601, 1585, 1552	
R = $CMe_3$	$C_6H_6$	1601	
	$C_6H_6/H_2O$	1601, 1586, 1556	

Для исследования влияния примеси воды в растворителе на состояние бинарных карбоксилатов палладия были изучены  $^1H$  и  $^{13}C$  ЯМР-спектры  $Pd_3(\mu-RCO_2)_6$  (R =  $CH_2Cl$ , Me,  $C_6H_{11}$ ,  $CMe_3$ ) в растворе дейтеробензола. В случае  $Pd_3(\mu-CH_2ClCO_2)_6$  наблюдается постепенная дегградация комплекса с

образованием палладиевой черни. В то время как в спектрах  $\text{Pd}_3(\mu\text{-RCO}_2)_6$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{C}_6\text{H}_{11}, \text{CMe}_3$ ) наряду с основными сигналами обнаружены малоинтенсивные сигналы, которые отнесены к гидроксокарбоксилатным комплексам  $\text{Pd}_3(\mu\text{-RCO}_2)_5(\mu\text{-OH})$  и сигналу свободной кислоты, образовавшихся в результате частичного гидролиза карбоксилатного комплекса:



Количество образующегося  $\text{Pd}_3(\mu\text{-RCO}_2)_5(\mu\text{-OH})$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{C}_6\text{H}_{11}, \text{CMe}_3$ ) в растворе не превышает 5% и, вероятно, определяется константой равновесия  $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{RCO}_2\text{H}$ .

Авторы работы выражают благодарность Президиуму РАН и РФФИ за финансовую поддержку работы

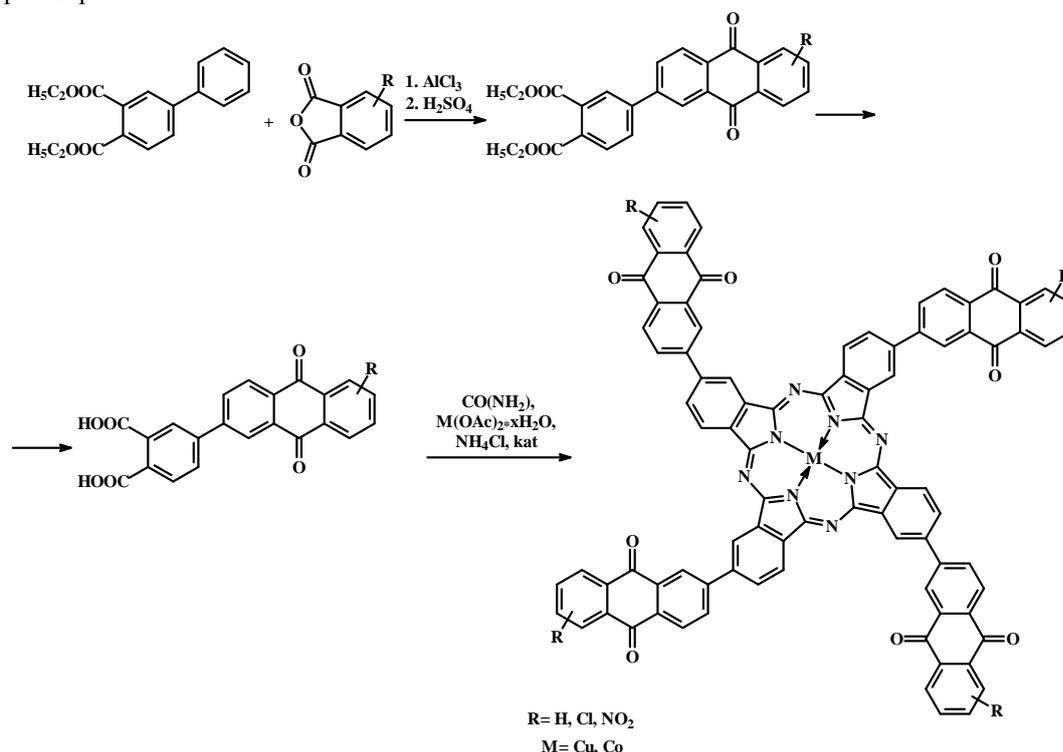
1. V.I. Bakmutov, J.F. Berry et. al. *Dalton. Trans.*, 2005, 1989-1992.
2. T.A. Stromnova, K.Yu. Monakhov et. al. *Inorg. Chim. Acta*, 2007, **360**, 4111-4116.

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ТЕТРААНТРАХИНОНИЛЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ

Горшкова Е.А., Борисова К.В., Борисов А.В., Шапошников Г.П.  
Ивановский государственный химико-технологический университет  
Россия, 153000, Иваново, пр.Ф.Энгельса, 7; [ttoс@isuct.ru](mailto:ttoс@isuct.ru)

В настоящем сообщении приводятся данные по синтезу и исследованию физико-химических свойств новых фталоцианинов, содержащих остатки антрахинона.

Синтез 2-(3,4-дикарбоксифенилен)антрахинона осуществляли ацилированием диэтилового эфира 3,4-дикарбоновой кислоты бифенила фталевым ангидридом или его замещенными в присутствии  $\text{AlCl}_3$ , дальнейшей внутримолекулярной циклизацией и гидролизом полученного эфира в водно-щелочном растворе.



Взаимодействием 2-(3,4-дикарбоксифенилен)антрахинона с ацетатами меди или кобальта в присутствии мочевины, хлорида и молибдата аммония (в качестве катализатора) синтезированы металлокомплексы фталоцианинов, содержащих остатки антрахинона.

Синтезированные фталоцианины – твердые вещества сине-зеленого цвета, обладающие растворимостью в концентрированной серной кислоте, ДМФА и ДМСО. Соединения идентифицированы с привлечением данных элементного анализа, электронной и колебательной спектроскопии.

Установлено, что медные комплексы окрашивают смесовой текстильный материал - хлопок-полиэфир (60 %) в темно-зеленый цвет. Полученные окраски имеют высокую устойчивость к различным физико-химическим воздействиям.

## СИНТЕЗ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ 3d МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕРЕФТАЛЕВОГО ДИНИТРОНА

Распертова И.В., Лампека Р.Д.

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Киев, Украина

lana\_@mail.univ.kiev.ua

Хорошо известно, что нитроны находят широкое применение в органическом синтезе [1, 2]. Интерес к этому классу органических соединений также вызван их способностью образовывать спиновые аддукты с радикалами, которые достаточно стабильны для исследования методом ЭПР. Нитроны можно рассматривать как N-замещенные таутомеры соответствующих оксимов, обладающих полярной мезоионной структурой с высокой плотностью электронов на атоме кислорода. Такая структура способствует образованию координационных связей с различными ионами металлов. С нашей точки зрения наибольший интерес представляют динитроны, органическая и координационная химия которых является малоизученной.

Данная работа посвящена синтезу и изучению координационных соединений терефталевого динитрона. На основе исследуемого лиганда синтезирован ряд комплексов состава  $MCl_2 \cdot xSolv$ , где L – терефталевый динитрон, M –  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ . Полученные соединения исследованы при помощи ИК, электронной, ЭПР спектроскопии. В результате координации металла в электронном строении нитронной группы происходят изменения, что отображается в ИК спектрах комплексов. Так, наблюдается сдвиг колебаний  $\nu(C=N)$  в высокочастотную область на  $40-60\text{см}^{-1}$  и снижение колебаний частоты  $\nu(N-O)$  на  $20-30\text{см}^{-1}$ . На основании полученных данных предложено строение координационных соединений (Рис. 1).

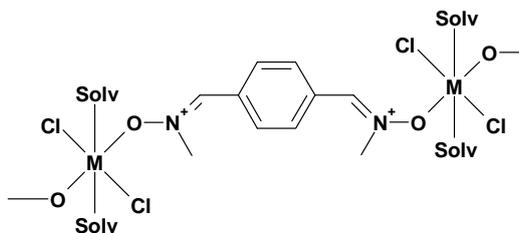


Рис. 1 Координационное окружение центрального атома в комплексах на основе терефталевого динитрона.

1. K.B.G. Torrsell, in *Nitrile Oxides, Nitrones, and Nitronates in Organic Synthesis*, ed.VCH, 1988, ch.3, pp.75
2. J.J. Tufarielo, in *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, ed. A.Padwa, New York: J.Wiley, 1984, vol.2.

## ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИБЕНЗОИЛМЕТАНАТА ДИФТОРИДА БОРА В РАСТВОРАХ

Копысов В.Н., Сажников В.А., Алфимов М.В.

Центр Фотохимии РАН, Москва, РФ

E-mail: [kvnlunix@gmail.com](mailto:kvnlunix@gmail.com)

$\beta$ -Дикетонаты дифторида бора довольно широко исследовались в связи с их особыми донорно-акцепторными и флуоресцентными свойствами [1]. В частности, дибензоилметанат дифторида бора ( $DBMBF_2$ ) образует в растворах флуоресцентные эксиплексы с метилзамещенными бензолами [2, 3]. Недавно было показано [4], что образование эксиплексов  $DBMBF_2$  с толуолом и другими органическими соединениями может происходить также на поверхности силикатных микрочастиц, что представляет интерес с точки зрения разработки соответствующих сенсорных материалов.

В данной работе представлены результаты изучения фотофизических свойств  $DBMBF_2$  и некоторых его производных в полярных и неполярных растворителях. Были исследованы их спектры поглощения, флуоресценции, фосфоресценции, триплет-триплетного поглощения, измерены квантовые выходы и времена жизни флуоресценции. Также были проведены квантово-химические расчеты их структуры и спектральных характеристик.

На основе измерений времен жизни флуоресценции на различных длинах волн сделан вывод, что структура полос флуоресценции  $DBMBF_2$  в растворах обусловлена электронно-колебательными переходами и не связана с существованием ротамерных форм  $DBMBF_2$  в основном электронном состоянии.

На основании проведенных квантово-химических расчетов показано, что наблюдающееся нарушение зеркальной симметрии между спектрами поглощения и флуоресценции DBMBF<sub>2</sub> объясняется значительными изменениями как равновесной геометрии, так нормальных частот DBMBF<sub>2</sub> при электронном возбуждении. В основном состоянии молекула имеет неплоское строение симметрии C<sub>s</sub> с дипольным моментом 6.8 Д, в возбужденном состоянии молекула становится более плоской.

Сравнительно малые (< 1 нс) времена жизни флуоресценции DBMBF<sub>2</sub> в растворах объяснены быстрой интеркомбинационной конверсией состояния S<sub>1</sub> в близкое по энергии состояние T<sub>n</sub>. Изменения времен жизни флуоресценции DBMBF<sub>2</sub> в различных растворителях рассмотрены с точки зрения влияния на положение электронных уровней как неспецифических, так и специфических межмолекулярных взаимодействий.

Показано, что повышение концентрации DBMBF<sub>2</sub> в растворах вплоть до 0.1 М не приводит к образованию димеров в основном состоянии, однако ведет к тушению флуоресценции мономеров DBMBF<sub>2</sub> и к появлению эксимерной флуоресценции. Измеренное время жизни эксимеров \*DBMBF<sub>2</sub>/DBMBF<sub>2</sub> в ацетонитриле (около 40 нс) значительно больше времени жизни флуоресценции мономеров.

1. В.Е. Карасев, А.Г. Мирочник, Е.В. Федоренко. *Фотофизика и фотохимия β-дикетонатов дифторида бора*. Владивосток: Дальнаука, 2006, 163 с.
2. Y.L. Chow, X. Cheng, C.I. Johansson. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1991, **57**, 247-255.
3. P. Valat, V. Wintgens, Y.L. Chow, J. Kossanyi. *Canadian Journal of Chemistry*, 1995, **73**, 1902-1913.
4. В.А. Сажников, В.М. Аристархов, А.Г. Мирочник, Е.В. Федоренко, М.В. Алфимов. *ДАН*, 2011, **437**, 201-204.

#### МОНО- И БИДЕНТАТНАЯ КООРДИНАЦИЯ ДИАЛКИЛДИТИОФОСФАТНЫХ ГРУПП В КОМПЛЕКСАХ ТЕТРАФЕНИЛСУРЬМЫ(V) И ИХ СОЛЬВАТИРОВАННЫХ ФОРМАХ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, MAS ЯМР <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P СПЕКТРОСКОПИЯ

Иванов М.А.<sup>1</sup>, Шарутин В.В.<sup>2</sup>, Иванов А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск, Россия

<sup>2</sup>Благовещенский государственный педагогический университет, Россия

maks@chemist.com

Ионные диалкилдителиофосфаты используются при обогащении сурьмяных мышьяксодержащих руд и позволяют с высокой эффективностью отделять антимонит от арсенипирита в процессе флотации, так как являются селективными коллекторами для Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. При использовании диалкилдителиокарбаматов уровень извлечения сурьмы в концентрат сохраняется, однако содержание мышьяка заметно возрастает. Отмеченные отличия могут быть обусловлены различным способом закрепления ионных дитиореагентов-собирателей на минеральной поверхности. Установление форм закрепления собирателей на сульфидной минеральной поверхности, характеризующейся присутствием координационно ненасыщенных металлических центров, является одним из ключевых вопросов теории флотации. Катион тетрафенилсурьмы(V), [Sb(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> моделирует стерическую экранированность центров сурьмы на поверхности антимонита. Потому изучение комплексообразования тетрафенилсурьмы(V) с анионами диалкилдителиофосфатных собирателей может представлять интерес для установления способа их закрепления на поверхности антимонита. Ранее нами были изучены диалкилдителиокарбаматные (Dtc) комплексы тетрафенилсурьмы(V) [1, 2], для которых установлено искаженно октаэдрическое молекулярное строение, с S,S'-бидентатной координацией Dtc групп. В полученных соединениях также обнаружено проявление конформационной изомерии.

В настоящей работе получены O,O'-диалкилдителиофосфатные (Dtph) комплексы тетрафенилсурьмы(V) общего состава [Sb(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>{S<sub>2</sub>P(OR)<sub>2</sub>}] (I – R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, II – C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, III – iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, IV – iso-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, V – sec-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, VI – cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>) и сольватированные бензолом формы, [Sb(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>{S<sub>2</sub>P(OR)<sub>2</sub>}]•½C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (VII – R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, VIII – iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>). Молекулярные и кристаллические структуры комплексов I–VIII установлены методом РСА. Дополнительно полученные соединения были охарактеризованы по данным MAS ЯМР (<sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P) спектроскопии при использовании изотропных хим.сдвигов <sup>31</sup>P - δ<sub>iso</sub>, анизотропии хим.сдвига - δ<sub>aniso</sub> = (δ<sub>zz</sub> - δ<sub>iso</sub>) и параметра асимметрии - η = (δ<sub>yy</sub> - δ<sub>xx</sub>)/(δ<sub>zz</sub> - δ<sub>iso</sub>).

Установлено, что для диалкилдителиофосфатных лигандов, в отличие от диалкилдителиокарбаматных, характерна необычная S-монодентатная координация к сурьме. По этой причине молекулярные структуры комплексов I, III–V, VII и VIII имеют искаженное тригонально-бипирамидальное строение. Исключение составляют соединения II и VI искаженно-октаэдрического строения, включающие дителиофосфатные группы с S,S'-бидентатным способом координации. Показано, что форма и направленность полных MAS ЯМР <sup>31</sup>P спектров полностью определяется способом координации диалкилдителиофосфатных лигандов. Так, для I, III–V, VII и VIII спектры соответствуют аксиально-

симметричному тензору хим.сдвига  $^{31}\text{P}$ , для случая  $\delta_{zz} < \delta_{yy} \approx \delta_{xx}$  ( $\delta_{\text{aniso}}$  имеет отрицательный знак). Тогда как MAS ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектры соединений II, VI близки случаю ромбического тензора хим.сдвига  $^{31}\text{P}$ :  $\delta_{zz} > \delta_{yy} > \delta_{xx}$ .

Работа выполнена при поддержке гранта Президиума ДВО РАН (проект 11-III-B-04-244, фундаментальные и прикладные исследования молодых ученых, 2011 г.).

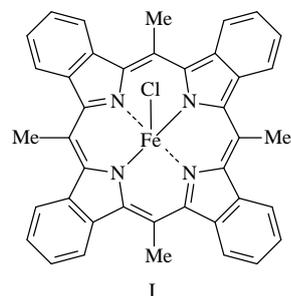
1. А.В. Иванов, В.В. Шарутин, М.А. Иванов и др. Докл. Акад. наук, 2005, **401**, 643–647.
2. В.В. Шарутин, М.А. Иванов, А.В. Герасименко и др. Коорд. химия, 2006, **32**, 403–412.

## ВАЛЕНТНОСТЬ И СПИНОВОЕ СОСТОЯНИЕ ЖЕЛЕЗА В КОМПЛЕКСЕ С МЕЗО-ТЕТРАМЕТИЛТЕТРАБЕНЗОПОРФИРИНОМ

Галанин Н.Е., Якубов Л.А., Шапошников Г.П.

Ивановский государственный химико-технологический университет,  
НИИ Макрогетероциклов, Иваново, Россия, nik-galanin@yandex.ru

Комплексы железа с порфиринами и фталоцианинами представляют несомненный научный и практический интерес. Металл в этих комплексах может существовать в различных координационных формах. Для установления его спинового и окислительного состояния в настоящее время используют различные методы, в частности, спектроскопию ЯМР, измерения магнитной восприимчивости, Мессбауэровскую спектроскопию и др.



В настоящем сообщении приводятся полученные впервые данные об использовании спектроскопии рентгеновского поглощения (XANES) и эмиссии (RIXS) для установления валентности и спинового состояния железа в комплексе с мезо-тетраметилтетрабензопорфирином (I).

Образцы готовились прессованием соединения (I) в таблетки. Спектры поглощения и эмиссии представлены на рис. 1.

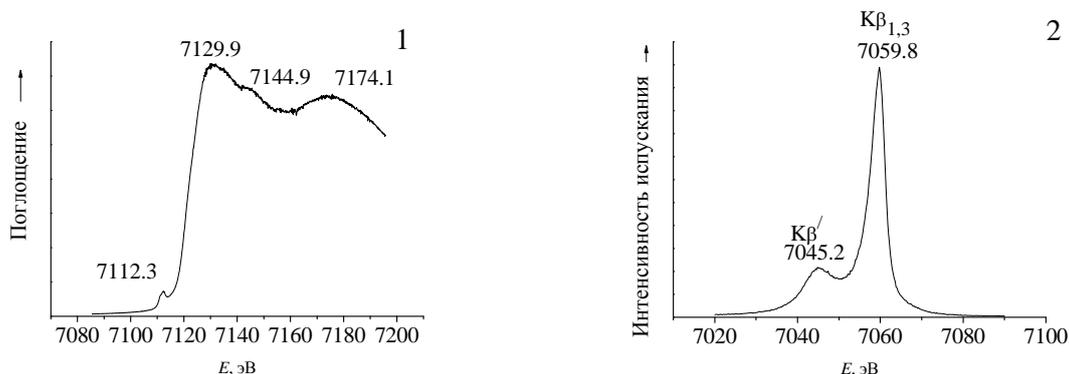


Рис. 1. Спектры рентгеновского поглощения (1) и эмиссии (2)

В спектре рентгеновского поглощения комплекса (I) в предкраевой области имеется сигнал с максимумом 7112.3 эВ, соответствующий  $1s \rightarrow 3d$  переходу электрона в атоме железа. Положение сигнала и его относительная интенсивность (1.1%) позволяют с уверенностью утверждать, что железо в комплексе трехвалентно. Спектр RIXS соединения (I) содержит две полосы –  $K\beta_{1,3}$  и  $K\beta'$ . Относительно высокая интенсивность последней и ее положение позволяют сделать вывод о существовании железа в комплексе в пентакоординированном высокоспиновом ( $5/2$ ) состоянии.

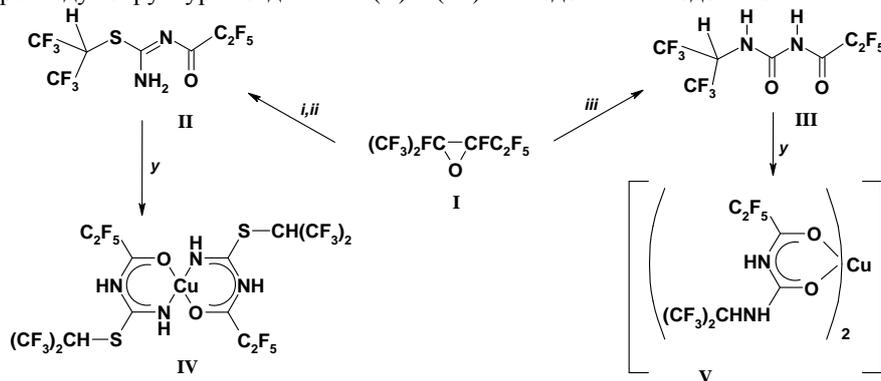
## 2,3-ЭПОКСИПЕРФТОР-2-МЕТИЛПЕНТАН В СИНТЕЗЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Филякова Т.И., Салоутина Л.В., Запезалов А.Я., Слепухин П.А., Кодесс М.И., Салоутин В.И.

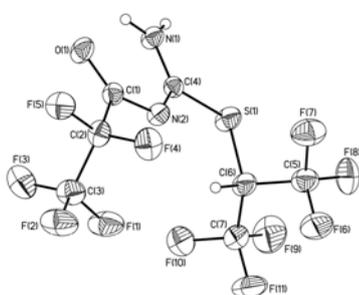
Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения РАН,  
Екатеринбург, Россия, fc403@ios.uran.ru

При взаимодействии 2,3-эпоксиперфтор-2-метилпентана с тиомочевинной получен неожиданный продукт – 1-(2,2,3,3,3-пентафторпропионил)-2-(2,2,2-трифтор-1-трифторметилэтил)изотиомочевина (II), который, вероятно, является результатом перегруппировки промежуточно образующегося кетона в процессе внутримолекулярной реакции "галоформного" расщепления. Реакция указанной окиси с мочевиной в ацетонитриле приводит к аналогичному соединению - 1-(2,2,3,3,3-пентафторпропионил)-3-(2,2,2-трифтор-1-трифторметилэтил)мочевине (III). На основе соединения (II) и  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  получен устойчивый

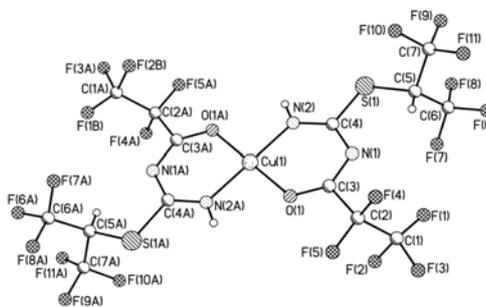
фторсодержащий хелатный комплекс (IV) (кристаллы фиолетового цвета). При взаимодействии замещенной мочевины (III) с  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  получен продукт (V) (твердое вещество фиолетового цвета), который довольно устойчив в сухой атмосфере, однако в присутствии влаги или в растворителе подвергается распаду. Структура соединений (II) и (IV) исследована методом РСА.



*i*: тиомочевина,  $(\text{Me})_2\text{CHOH}$  (MeOH); *ii*: тиомочевина, диоксан; *iii*: мочевины,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ; *y*:  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$



Молекулярная структура соединения (II)



Молекулярная структура комплекса (IV)

Работа выполнена при финансовой поддержке программы «Государственная поддержка ведущих научных школ» (грант № НШ-65261.2010.3) и проектов УрО РАН № 09-М-23-2006, № 09-П-3-1013.

## О ВАНАДИЕВО-МОЛИБДЕНОВЫХ ИЗОПОЛИСОЕДИНЕНИЯХ

Есназарова Г.Л.

Актюбинский государственный университет им. К.Жубанова, Актюбе, Казахстан  
 galiya\_laiyk@mail.ru

Настоящая работа является продолжением наших исследований ванадиево-молибденовых растворов. Исследовались растворы в области pH 2 – 0, в которых соотношение V:Mo были равны 2:1, 1:2 - 1:3. Выбрана концентрация 0,3 - 0,2 г-ат/л по ванадию.

При pH < 2 ванадомолибдатные растворы окрашиваются в темнокрасный цвет. В отличие от нейтральных и слабокислых растворов при подкислении сразу начинает выпадать осадок. Через несколько недель маточные растворы становятся почти бесцветными. Из серии 2:1 и 1:1 выпадают темнокоричневого цвета осадки с V:Mo = 1,7:1 - 2,2:1. Соотношение V:Mo в светложелтых осадках, выделяющихся из серии 1:2, 1:3 с увеличением времени выдерживания становится ближе к исходным значениям. Так в осадке, выделенном через месяц после подкисления из раствора 1:2 с pH 0,56 соотношение V:Mo=1:1, из другого раствора данной серии с такой же кислотностью, но выдержанного в течение 3 месяцев выпадает осадок с V:Mo=1:2. Последний не полностью растворяется в воде. Анализ показал, что в растворимой части этого осадка V и Mo находится в соотношении 1:1. Нерастворимый остаток, судя по ИКС и элементному анализу, представляет собой декамолибдат натрия. Аналогичный процесс наблюдается и в серии 1:3, т.е. в растворимой части осадков с V:Mo=1:3 содержание ванадия и молибдена находится в соотношении 1:1. При растворении в воде осадка из серии 1:1, с V:Mo=1,7:1 остается незначительное количество декамолибдата, в результате чего V:Mo в растворимой части становится 2:1. ИК спектры осадков из менее выдержанных растворов серии 1:2, 1:3 сходны с ИКС ванадийзамещенного политриомолибдата [1,2]. В спектрах осадков из более выдержанных растворов указанных серий появляются полосы поглощения декамолибдата. Из этого следует, что в растворах 1:2,

1:3 образуется ванадийзамещенный политримolibдат, затем при стоянии избыток молибдена выпадает в виде декамолибдата, вследствие чего в конечном продукте соотношение V:Mo соответствует исходному. Темнокоричневые осадки растворов 2:1 и 1:1 по ИК спектрам аналогичны политриванадату  $H_xV_3O_8 \cdot aq$ . В отличие от последнего молибдензамещенный политриванадат хорошо растворяется в воде. Таким образом, на основании данных элементного анализа и ИК- спектроскопии, мы приходим к заключению, что при низких pH в зависимости от исходного соотношения V:Mo образуются два типа полимерного ванадомо- либдатного осадка. Из растворов 2:1 и 1:1 выпадает молибдензамещенный политриванадат состава  $(V_{3-x}Mo_xO_8^{(1-x)})_\infty$ ,  $x \approx 1$ ; а из растворов 1:2 и 1:3 ванадийзамещенный политримolibдат состава  $(Mo_{3-x}V_xO_{10}^{(2+x)})_\infty$ ,  $x \approx 1,5$ .

По спектрам ЯМР<sup>51</sup>V в растворах осадков присутствуют анионы молибдензамещенных декаванадатов  $Mo_xV_{10-x}O_{28}^{(6-x)-}$   $x = 1$  или 2, ( $\delta_v = -420, -500 \div -514, -520$  м.д.) и комплексы  $VMo_5O_{19}^{3-}$  ( $\delta_v = -502$  м.д.),  $H_xV_2Mo_4O_{19}^{(4-x)-}$  ( $\delta_v = -508$  м.д.).

Из этого следует, что полимерные ванадомolibдаты не являются устойчивыми соединениями. При растворении в воде они переходят в характерные для водных растворов формы оксокомплексов. Растворы над осадками при pH < 2 независимо от исходного отношения V:Mo характеризуются наличием широких линий с  $\delta_v$  -538, -540, -542, -543 м.д., которые мы относим к оксованадатным и оксованадомolibдатным катионам.

1. S.Chojnacki, S. Hodorowics. *Roczniki Chemii*, 1974, **48**, 1399-1402.
2. S.Chojnacki., S.Hodorowics. *Roczniki Chemii*, 1973, **47**, 213-215.

## ИЗУЧЕНИЕ ВАНАДИЕВО-МОЛИБДЕНОВЫХ ИЗОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ

Есназарова Г.Л.

*Актюбинский государственный университет им. К.Жубанова, Актобе, Казахстан*  
Galiya\_laiyk@mail.ru

В настоящей работе поставлена цель систематизировать данные по выделению соединений из растворов в широком интервале соотношений исходных компонентов и кислотности среды. Исследовались растворы, в которых соотношение V:Mo были равны 2:1, 1:1, 1:2, 1:3 и 1:5, в пределах pH 6-2. Выбрана концентрация 0,2-0,3 г-ат/л по ванадию. При стоянии в растворах образуются осадки. Все осадки, выделяющиеся из растворов с различными соотношениями V:Mo (2:1 – 1:5) имеют одинаковый ИКС. Они изоструктурны с ИКС политримolibдата  $(M_2Mo_3O_{10} \cdot aq)_\infty$ , выпадающего при длительном стоянии из гептамолибдатных растворов, имеющих pH 6-5 [1,2]. Это указывает на идентичность строения их анионов. Следовательно, анион ванадомolibдатного осадка можно рассматривать как полимер и его состав представить общей формулой  $(Mo_{3-x}V_xO_{10}^{(2+x)})_\infty$ . В зависимости от исходного соотношения V:Mo и кислотности среды значения  $x$  меняются в пределах  $1,1 \leq x \leq 1,9$ . Но при этом общий ИКС рисунок сохраняется, т.е. сохраняется строение анионов. Серий 1:3 и 1:5 отличаются тем, что в области pH 6-4 наряду с политримolibдатными осадками образуются кристаллы  $Na_6V_2Mo_6O_{26} \cdot H_2O$ ,  $\alpha$ -октамолибдатного строения, кроме того, в интервале pH 3-2,5 в серии 1:5 в осадок выпадает  $\beta$ -октамолибдат,  $Na_4Mo_8O_{26}$ .

По спектрам ЯМР<sup>51</sup>V в растворах VMo осадков, образующихся в указанном пределе pH имеются те же комплексы, и обнаруживаются те же закономерности, что и в соответствующих растворах над осадками. В зависимости от V:Mo имеющиеся в растворе ионные формы отличаются. В высокованадиевых растворах (2:1, 1:1) присутствуют анионы молибдензамещенного декаванадата  $V_{10-x}Mo_xO_{28}^{(6-x)-}$  и  $V_2Mo_4O_{19}^{4-}$ . В растворах 1:2 -1:5 в указанном интервале кислотности преобладающими формами являются анионы  $V_2Mo_4O_{19}^{4-}$ , а в серии 1:5 при низких pH наряду с последним появляется анион  $VMo_5O_{19}^{3-}$ .

Осадки выделяющиеся из этих растворов имеют строение  $(Mo_{3-x}V_xO_{10}^{(2+x)})_\infty$ . Из этого следует, что они построены из менее конденсированных VMo частиц, чем ионы, имеющиеся в исходном растворе. Следовательно, мы приходим к заключению, что анионы  $V_{10-x}Mo_xO_{28}^{(6-x)-}$  и  $V_2Mo_4O_{19}^{4-}$  до формирования осадка подвергаются гидролитическому расщеплению, в результате которого образуются оксочастицы менее сложного состава, чем исходные комплексы.

При исследовании ванадиевомolibденовых растворов с применением методов ЯМР и ИК- спектроскопии установлено, что независимо от различного отношения V:Mo и кислотности среды при длительном стоянии растворов характер протекающих процессов аналогичен. Из всех растворов выпадают осадки политримolibдатного строения  $(Mo_{3-x}V_xO_{10}^{(2+x)})_\infty$ . Продуктами гидролитического распада полимерного осадка  $(Mo_{3-x}V_xO_{10}^{(2+x)})_\infty$  являются те же комплексы, которые присутствуют в растворе до образования осадков: молибдензамещенные декаванадаты  $V_{10-x}Mo_xO_{28}^{(6-x)-}$  ( $x=1$  или 2) и ванадийзамещенные гексамолибдаты ( $V_2Mo_4O_{19}^{4-}$ ).

1. S.Chojnacki, S. Hodorowics. *Roczniki Chemii*, 1974, **48**, 1399-1402.
2. S.Chojnacki., S.Hodorowics. *Roczniki Chemii*. 1973, **47**, 213-215.

## СИНТЕЗ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ НОВЫХ ЛИГАНДОВ РЯДА 2-ТИОКСО-ТЕТРАГИДРО-4Н-ИМИДАЗОЛ-4-ОНОВ

Тищенко К.И., Мажуга А.Г., Белоглазкина Е.К., Зык Н.В.

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

e-mail: [ktishchenko@mail.ru](mailto:ktishchenko@mail.ru)

В настоящее время актуальной задачей является моделирование биологических процессов. Координационные соединения, содержащие в своем составе ионы Cu(II), Ni(II), Co(II), являются низкомолекулярными аналогами природных металлоферментов. Ферменты, содержащие в своем активном центре ион металла, являются катализаторами различных органических и неорганических трансформаций, таких как окисление [1], гидроксילирование, аминирование.

Мы синтезировали серию координационных соединений Cu(II), содержащих в своем составе новые лиганды ряда 2-тиоксо-тетрагидро-4Н-имидазол-4-онов:

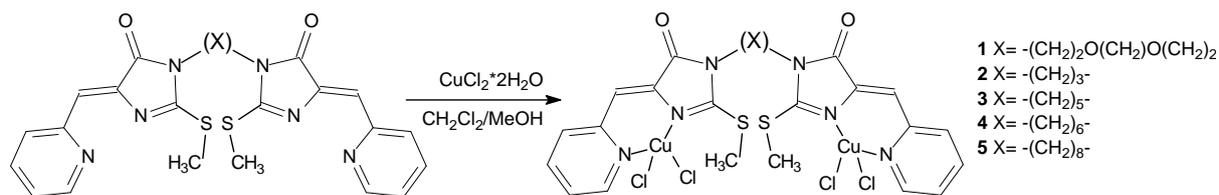


Рис. 1. Комплексные соединения Cu(II) с лигандами, содержащими два тиогидантоиновых фрагмента

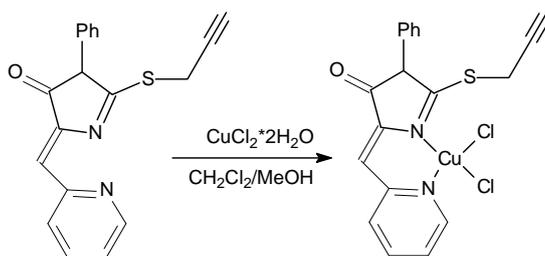


Рис. 2. Медьсодержащий комплекс 3-фенил-5-пиридилметилден-2-тиопропаргилимидазол-4-она

Была оценена биологическая активность полученных координационных соединений Cu(II), а также проведены физико-химические исследования синтезированных комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №10-03-00677).

1. Е.К. Beloglazkina, A.G. Majouga, R.B. Romashkina, N.V. Zyk. *Tetrahedron Letters*, 2006, **47**, 2957-2959.

## СИНТЕЗ, СОСТАВ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА 2,4-ДИМЕТОКСИБЕНЗОАТА ЕВРОПИЯ

Падалка С.Д., Колоколов Ф.А., Колечко Д.В., Фролов В.Ю.

Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

[scientistchem@inbox.ru](mailto:scientistchem@inbox.ru)

Комплексы лантаноидов представляют собой популярные люминесцирующие материалы, которые используют в биологических флуоресцентных метках [1], лазерах [2], электролюминесцентных диодных системах (OLED), катодно-лучевых трубках, сенсорных дисплеях, а также в различных декоративных целях [3]. Популярность применения лантаноидов в оптических устройствах заключается в уникальных фотофизических свойствах. Лантаноиды испускают излучение чистых цветов, которое является следствием экранирования 5s-электронами внутренних 4f-электронов. Органическая часть комплекса(лиганд) выступает в качестве "антенны", которая эффективно поглощает энергию, например, дальнего ультрафиолетового излучения и передает ее иону лантаноида, вызывая тем самым его интенсивную люминесценцию.

Литературный обзор показал, что 2,4-диметоксibenзоаты лантаноидов не изучались в качестве люминесцентных материалов. Ранее нами был описан синтез серии комплексных соединений 2,4-

диметоксибензойной кислоты с ионами  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  по классической методике [4]. Недостаток ее заключается в малом выходе комплексных соединений. Это связано с наличием в молекуле двух диметокси-групп, сильно повышающих растворимость комплексов.

В связи с уникальной красной люминесценцией комплексов европия и с высокой стоимостью самого металла, авторами данной работы был получен 2,4-диметоксибензоат европия по собственной методике. Для этого навеску оксида европия растворили в избытке уксусной кислоты. К полученному раствору добавили 2,4-диметоксибензойную кислоту в соотношении  $\text{Me}^{3+} : \text{HL} = 1:3$ . Реакционную массу нагрели до кипения при хорошем перемешивании. Прозрачный раствор упаривали на водяной бане с растворенной в ней солью в течение 4 часов. Периодически в реакционную массу добавляли воду. Таким образом, происходит полное вытеснение уксусной кислоты за счет ее летучести и гидрофобности  $\text{CH}_3$ -группы. Две метокси-группы 2,4-диметоксибензойной кислоты дополнительно удерживают молекулу в растворе за счет гидрофильных групп, образующих водородную связь с молекулами воды. Полученное комплексное соединение дважды перекристаллизовали из воды и высушили в вакуумном эксикаторе до постоянной массы.

Комплексное соединение было исследовано стандартными физико-химическими методами и имело структурную формулу  $[\text{Eu}(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Интенсивность люминесценции синтезированного нами комплекса больше, чем у бензоата европия  $\text{Eu}(\text{BA})_3(\text{H}_2\text{O})$ , в  $\approx 15000$  раз.

1. T. Steinkamp, F. Scheppe, B. Krebs, U. Karst, *Analyst* 128 (2003) 29-31.
2. D. Kumar, K.G. Cho, Z. Chen, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 13331-13334.
3. M. Guan, Z.Q. Bian, F.Y. Li, H. Xin, *New. J. Chem.* 27(2003) 1731-1743.
4. W. Ferenc, A. Walkow-Dziewulska. *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 63(2001), 865-877

## НОВЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 2-ТИОГИДАНТОИНОВ И 2-АЛКИЛТИО-3,5-ДИГИДРО-4Н-ИМИДАЗОЛ-4-ОНОВ

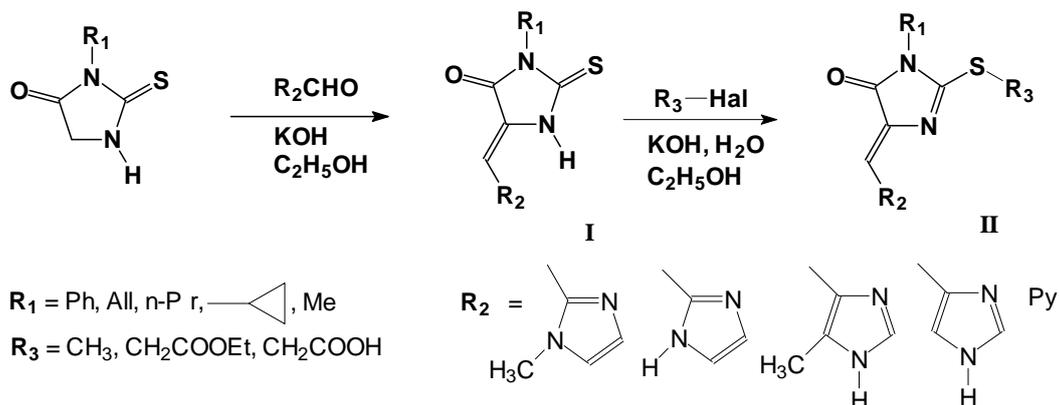
Юдина А.В., Мажуга А. Г., Белоглазкина Е. К., Юдин И.В., Зык Н.В.

*Химический факультет Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия, 119992*

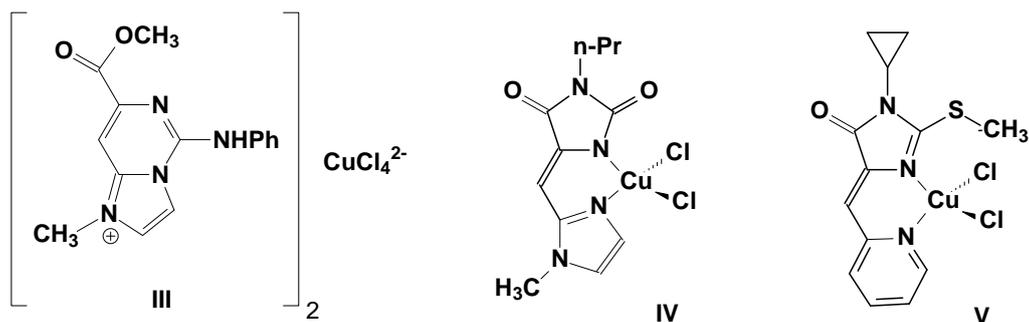
*e-mail: [maguga@mail.ru](mailto:maguga@mail.ru)*

Большой интерес исследователей вызывают комплексы переходных металлов, которые могут обладать биологической и каталитической активностью, в частности, координационные соединения лигандов - производных 2-тиогидантоинов с ионами  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$  и  $\text{Co}(\text{II})$ .

При взаимодействии 3-замещенных 2-тиоксо-тетрагидро-[4Н]-имидазол-4-онов с имидазолкарбальдегидами и пиридинкарбальдегидами была получена серия 5-гетарилметил-замещенных тиогидантоинов (I) с выходами 70-99%. При алкилировании соединений (I) алкилгалогенидами ( $\text{CH}_3\text{I}$  и  $\text{BrCH}_2\text{COOEt}$ ) образуются 5-имидазолметил-2-алкилтио-3,5-дигидро-4Н-имидазолы (II) с выходами 45-87%):



Лиганды I и II были исследованы в реакциях комплексообразования с хлоридом меди(II). При взаимодействии имидазола (II) ( $\text{R}_1 = \text{Ph}$ ,  $\text{R}_2 = 1\text{-метил-имидазол-2-ил}$ ,  $\text{R}_3 = \text{CH}_2\text{COOH}$ ) с  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в качестве продукта была выделена имидазопиридиниевая соль (III). Имидазолон (I) ( $\text{R}_1 = n\text{-Pr}$ ,  $\text{R}_2 = 1\text{-метил-имидазол-2-ил}$ ) в реакции с хлоридом меди(II) образует комплексное соединение (IV). Лиганд (II) ( $\text{R}_1 = \text{cyclo-C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{R}_2 = 2\text{-Py}$ ,  $\text{R}_3 = \text{CH}_3$ ) в аналогичных условиях дает комплекс (V). Структура комплексов (III-V) подтверждена данными РСА.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-03-00677).

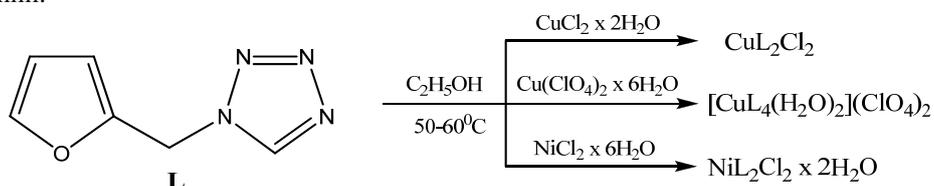
### 1-ФУРФУРИЛТЕТРАЗОЛ – НОВЫЙ БИГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЙ ЛИГАНД

Григорьев Ю.В., Андреева Т.Н., Ляхов А.С., Гапоник П.Н.

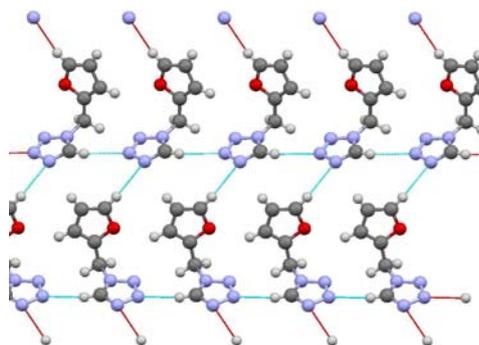
НИИ физико-химических проблем Белгосуниверситета, Минск, Республика Беларусь.  
azole@bsu.by

Сочетание в одной молекуле двух координационноспособных гетероциклических фрагментов различной природы делает такие соединения перспективными в качестве лигандов для получения обладающих уникальными свойствами комплексов, включая биметаллические.

Взаимодействием фурфуриламина с триэтиортоформиатом и азидом натрия [1] с выходом более 90% получен новый бигетероциклический лиганд - 1-фурфурилтетразол (L) – и изучено его поведение в реакциях комплексообразования с некоторыми солями Cu(II) и Ni(II). Синтезированные лиганд и комплексы на его основе исследованы методами элементного и термического анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии.

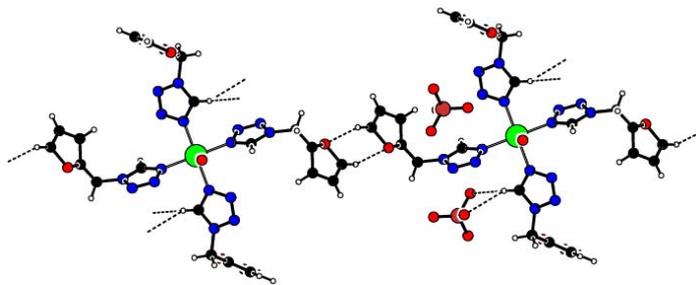


Рентгеноструктурный анализ показал, что молекулы 1-фурфурилтетразола кристаллизуются в виде двумерной сетки за счет межмолекулярных водородных связей СН-групп тетразольного и фуранового циклов с N(3) и N(4) атомами тетразольного цикла.



По данным ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа 1-фурфурилтетразол в реакциях комплексообразования с изученными солями выступает в качестве монодентатного лиганда, координируясь по атому N(4) тетразольного цикла. Комплекс  $[\text{Cu}(\text{L})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$  кристаллизуется в триклинной сингонии, пр.гр.  $P\bar{1}$ . Атом меди находится в центре симметрии, что определяет симметрию  $C_i$  внутренней координационной сферы комплекса. Комплексные катионы связаны между собой посредством неклассических водородных связей типа C-H...O

фурильных циклов, образуя цепи, простирающиеся вдоль одной из пространственных диагоналей ячейки. Анионы  $\text{ClO}_4^-$  связаны классическими водородными связями с молекулами воды, и неклассическими с атомами водорода тетразольного цикла.



1. П.Н. Гапоник, В.П. Каравай, Ю.В. Григорьев. ХГС, 1985, №11, с. 1521-1524.



## Секция 1

Найдено, что 1-3 проявляют селективность по отношению к катионам серебра (I) и ртути (II). Благодаря значительному отличию в устойчивости комплексов с  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Hg}^{2+}$  нам удалось получить смешанный комплекс  $[\text{Hg}^{2+} \cdot 1 \cdot \text{Ag}^+]$  (Рис. 1).

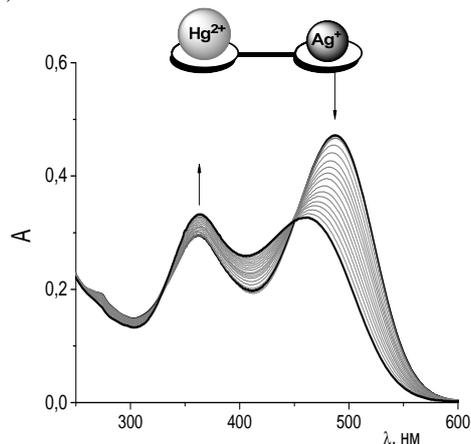


Рис. 1. Спектральные изменения при добавлении  $\text{AgClO}_4$  к раствору 1a в присутствии 1 эквивалента  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  в ацетонитриле

Показано, что связывание каждого из хромоионофоров с определенным катионом сопровождается индивидуальным спектральным откликом, что позволяет использовать данные соединения для одновременного детектирования  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Hg}^{2+}$  в мультиионном анализе.

Тезисы доклада основаны на материалах исследований, проведенных в рамках грантов РФФИ 09-03-00283 и НЦНИЛ-РФФИ 10-03-93105.

## ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА АКРИЛАТО-БИС- $\beta$ -ДИКЕТОНАТОВ ЕВРОПИЯ(III)

Петроченкова Н.В.<sup>2</sup>, Мирочник А.Г.<sup>1</sup>, Ткаченко И.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Учреждение РАН Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

<sup>2</sup>Морской государственный университет им. адм. Г.И.Невельского, Владивосток, Россия

mirochnik@ich.dvo.ru

С целью получения светопреобразующих полимерных материалов, обладающих фото- и термоустойчивостью были синтезированы координационные соединения  $\text{Eu}(\text{III})$  на основе акриловой кислоты и  $\beta$ -дикетонатов состава  $\text{Eu}(\beta)_2\text{Acr} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0-2$ ), где  $\beta$  = ацетилацетонат-ион (I), бензоилацетонат-ион (II), анизоилбензоилметанат-ион (III), *n*-фенилбензоилацетонат-ион (IV), нафтолоилацетонат-ион (V), ацетилиндандионат-ион (VI), дибензоилметанат-ион (VII) и исследованы их состав, строение, спектрально-люминесцентные и магнитные свойства.

Спектры люминесценции полученных акрилато-бис- $\beta$ -дикетонатов  $\text{Eu}(\text{III})$  (I-VI) (за исключением  $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{Acr}$ (VII)) характерны для большинства известных комплексных соединений европия(III): максимум излучения приходится на электро-дипольный  $^5\text{D}_0$ - $^7\text{F}_2$  переход, интенсивность перехода  $^5\text{D}_0$ - $^7\text{F}_0$  невелика.  $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{Acr}$  обладает «аномальной» штарковской структурой спектра люминесценции, для которого характерна относительно высокая интенсивность полосы синглет-синглетного перехода  $^5\text{D}_0$ - $^7\text{F}_0$  по сравнению с  $^5\text{D}_0$ - $^7\text{F}_2$  переходом и аномально большое штарковское расщепление  $^5\text{D}_0$ - $^7\text{F}_1$  перехода ( $517 \text{ см}^{-1}$ ). При 77K  $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{Acr}$  обладает максимальной среди полученных комплексов интенсивностью люминесценции.

Измерена температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости  $\chi_m$  исследуемых соединений европия в температурном диапазоне 2-300K. Установлено, что значения энергетического расстояния  $\lambda_{\text{люм.}}$  для всех соединений и  $\lambda_{\text{магн.}}$ , полученные из магнетохимических измерений хорошо коррелируют. При этом лучшая корреляция  $\lambda_{\text{магн.}}$  и  $\lambda_{\text{люм.}}$  получается, если за величину  $\lambda_{\text{люм.}}$  брать расщепление между основным уровнем  $^7\text{F}_0$  и ближайшим к нему уровнем мультиплета  $^7\text{F}_1$ [1]. Следует отметить, что энергетические расщепления  $\lambda_{\text{люм.}}$  и  $\lambda_{\text{магн.}}$  для соединения VII в 1,5-2 меньше соединений I-VI. Это обстоятельство, по-видимому, обуславливает повышенные значения  $\chi_m$  для соединений VII по сравнению с соединениями I-VI и указывает на преобладающий вклад ближайшей к основному компоненты терма  $^7\text{F}_1$  в термическом заселении.

1. Н.В.Петроченкова, И.А.Ткаченко, А.Г.Мирочник, В.Е.Карасев, В.Я.Кавун. *Оптика и спектроскопия*, 2010, **109**, 763-766.

## МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ БИЛАДИЕНОВ В РАСТВОРАХ: ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ, ЗАКОНОМЕРНОСТИ УСТОЙЧИВОСТИ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

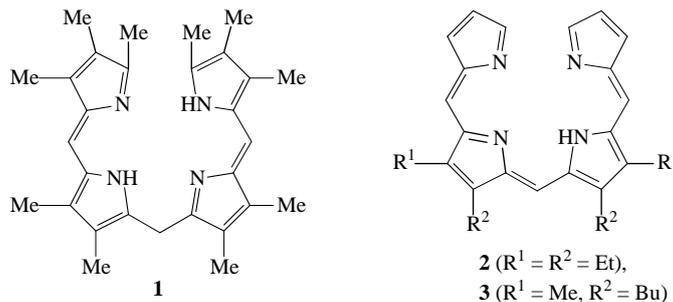
Макарова С.П.<sup>1</sup>, Румянцев Е.В.<sup>1</sup>, Марфин Ю.С.<sup>1</sup>, Антина Е.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

[evr@isuct.ru](mailto:evr@isuct.ru)

К настоящему времени более полно изучены закономерности образования комплексов дипирролилметенов. Сведения о металлокомплексах линейных тетрапирролов – биладииенов и билатриенов крайне ограничены и их анализ не позволяет выявить алгоритм факторов, влияющих на состав и устойчивость координационных соединений. В этой связи исследования, направленные на выявление взаимосвязи молекулярной структуры алкилированных производных биладииена-*a,c* и билатриена, электронного строения комплексообразователя, характеристик сольватирующей среды с особенностями образования металлокомплексов, их строением и устойчивостью, приобретают несомненную актуальность. В данной работе методами электронной спектроскопии и калориметрии титрования исследованы процессы комплексообразования  $M(\text{AcO})_2$  ( $M = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Hg}, \text{Cd}, \text{Mn}, \text{Pb}$ ) с алкилзамещенными биладииена-*a,c* ( $\text{H}_2\text{L}$  – **1**) и билатриена ( $\text{HL}$  – **2**, **3**) в электронодонорных растворителях. Показано, что природа иона металла оказывает существенное влияние на образование комплексов различного состава. Биладииены-*a,c* образуют комплексы трех типов:  $[\text{ML}]$ ,  $[\text{M}_2\text{L}_2]$  и  $[\text{M}_2\text{L}(\text{X}_2)]$  ( $\text{X}$  – ацидолиганд), существование последних впервые показано на примере исследованных лигандов; координация билатриенов ионами *d*-металлов сопровождается образованием моноядерных гетеролигандных хелатов  $[\text{ML}(\text{X})]$ , ионом  $\text{Pb}^{2+}$  – билигандного комплекса  $[\text{PbL}_2]$ . Показано резкое понижение устойчивости протонированных форм лигандов в электронодонорных растворителях вследствие их сольволитической диссоциации.



В докладе приведены значения термодинамических констант ( $\lg K^\circ$ ) и других термодинамических характеристик ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ) реакций комплексообразования, обсуждается влияние структурных факторов и природы электронодонорного растворителя на изученные процессы. Выявлен доминирующий вклад энтальпийной составляющей свободной энергии комплексообразования в дифференциальный полихелатный эффект.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для молодых российских ученых – кандидатов наук (№ МК-401.2011.3) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (госконтракты № 14.740.11.0617 и 02.740.11.0253).

### РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ И КООРДИНАЦИИ НА ПОРФИРИНОВЫХ КОМПЛЕКСАХ ИРИДИЯ И МОЛИБДЕНА

Моторина Е.В., Можжухина Е.Г., Ломова Т.Н.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

[teu@isc-ras.ru](mailto:teu@isc-ras.ru)

Спектрофотометрически, методом молярных отношений изучены равновесия реакций присоединения по аксиальному направлению молекул уксусной кислоты и биоактивного основания бензимидазола ( $\text{BzIm}$ ) соответственно  $\mu(5,10,15,20)$ -тетрафенилпорфин[бис(диаквахлороиридием(I)) и гидроксооксо(5,10,15,20-тетрафенилпорфинато)молибденом(V)]. ( $[\text{IrCl}(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{H}_2\text{TRP}$ ) представляет собой донорно-акцепторный комплекс молекулярного лиганда  $\text{H}_2\text{TRP}$  с иридием(I) состава 1:2 с хлорид-анионом и молекулами воды в координационной сфере обоих катионов  $\text{Ir}^1$ . Титрование раствора комплекса в бензоле проводилось в широком диапазоне концентраций  $\text{AcOH}$  (0 - 1.5 моль/л) при 298 К. Константы равновесия рассчитывали по уравнению, являющемуся комбинацией выражений законов действующих масс и Бугера-Ламберта-Бера для смеси двух окрашенных соединений. Определены три степени реакции с константами  $K_1 =$

$(1.51 \pm 0.06) \times 10^2 \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2}$ ,  $K_2 = 3.27 \pm 0.045 \text{ л моль}^{-1}$ ,  $K_3 = 2.5 \pm 0.1 \text{ л моль}^{-1}$ . Стехиометрия ступенчатых реакций, определенная оптимизацией зависимости  $\lg((A_p - A_0)/(A_\infty - A_p)) - \lg C_{AcOH}$  по методу НК составляет соответственно 1:2, 1:1 и 1:1 ( $\text{tga}$  равен 1.74, 1.10 и 0.99). В докладе представлена схема реакции окислительного присоединения AcOH к  $[\text{IrCl}(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{H}_2\text{TRP}$  и результаты физико-химического анализа исходного  $[\text{IrCl}(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{H}_2\text{TRP}$  и продукта окислительного присоединения молекул кислоты. Полученные данные подтверждают природу изученного превращения.

Реакция  $\text{O}=\text{Mo}(\text{OH})\text{TRP}$  с VzIm изучена в широком диапазоне концентраций основания  $5.88 \times 10^{-5} - 2.59 \times 10^{-3} \text{ л моль}^{-1}$  при 298 К в среде инертного по отношению к реагентам и продуктам толуола. Верхний предел концентраций VzIm лимитируется его слабой растворимостью в толуоле. По данным спектрофотометрического титрования реакция  $\text{O}=\text{Mo}(\text{OH})\text{TRP}$  с VzIm представляет собой двухстадийный процесс. На первой стадии происходит присоединение одной молекулы основания в восьмое координационное место ( $K_1=1332 \text{ л моль}^{-1}$ ), на второй стадии - замещение OH - группы также на один молекулярный лиганд - VzIm ( $K_2=183 \text{ л моль}^{-1}$ ). В докладе рассматривается перспектива использования  $\text{O}=\text{Mo}(\text{OH})\text{TRP}$  в качестве рецептора ряда азотистых N-оснований, производные которых являются строительными блоками для фармацевтических препаратов.

*Выполнено при частичной поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 7 и РФФИ, грант № 09-03-97556-Р-центр-а.*

### РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ СУПРАМОЛЕКУЛ ГИДРОКСООКСО(5,10,15,20-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНАТО)МОЛИБДЕНА(V) С БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ N-ОСНОВАНИЯМИ

Моторина Е.В., Ломова Т.Н.

*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*

[tnl@isc-ras.ru](mailto:tnl@isc-ras.ru)

Металлопорфирины (MP), в которых не достигнуто максимальное координационное число металл-комплексообразователя, могут координировать основания (молекулы или ионы) и образовывать смешанные координационные соединения. Гидроксиооксо(5,10,15,20-тетрафенилпорфинато)молибден(V)  $\text{O}=\text{Mo}(\text{OH})\text{TRP}$  относится к числу таких MP, образующих супрамолекулы с молекулами оснований. Ранее [1-3] изучена реакция этого комплекса с имидазолом (Im), пиридином (Py) и  $\text{H}_2\text{S}$  и показана высокая чувствительность MP к природе основания. Большой практический интерес представляет реакция присоединения органического основания пиперидина (Pip), являющегося структурным фрагментом алкалоидов (алкалоиды черного перца, лобелин, морфин) и многих лекарственных препаратов (анальгетиков, анестетиков и др.). Производные Pip используются как ускорители вулканизации (технологический процесс, в котором пластичный каучук превращается в резину).

В настоящем сообщении представлены результаты количественного изучения методом молярных отношений и спектральными методами (UV-vis, ИК,  $^1\text{H}$  ЯМР) реакций между  $\text{O}=\text{Mo}(\text{OH})\text{TRP}$  и пиперидином (Pip) в среде толуола. В докладе приводится методика расчета термодинамических констант и ошибок их определения из данных спектрофотометрии, физико-химические данные по выделению и идентификации промежуточных продуктов ступенчатого донорно-акцепторного комплексообразования и стехиометрический механизм реакций донорно-акцепторного комплексообразования.

Установлено, что реакция  $\text{O}=\text{Mo}(\text{OH})\text{TRP}$  с Pip протекает в две обратимые стадии - замещения  $\text{OH}^-$  на одну молекулу Pip ( $K_1 = (2.96 \pm 0.49) \times 10^3 \text{ л/моль}$ ) и координации второй молекулы Pip ( $K_2 = 2.75 \pm 0.79 \text{ л/моль}$ ).

Проводится сравнительный анализ электронных и структурных вкладов в термодинамическую устойчивость донорно-акцепторных комплексов  $\text{O}=\text{Mo}(\text{OH})\text{TRP}$ , изменяющуюся в ряду:

$\text{Py} (K_1 = 9.10 \times 10^3 \text{ л/моль}) > \text{Pip} (2.96 \times 10^3) > \text{Im} (1.85 \times 10^3) > \text{H}_2\text{S} (83)$

В докладе на базе полученных термодинамических данных рассматриваются перспективы использования  $\text{O}=\text{Mo}(\text{OH})\text{TRP}$  в качестве рецептора биологически активных оснований.

*Выполнено при частичной поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 7 и РФФИ, грант № 09-03-97556-Р-центр-а.*

1. М.Ю. Типугина, Т.Н. Ломова. *Ж. неорганической химии*. 2004, 8, 1285 - 1289.
2. М.Ю. Типугина, Т.Н. Ломова., Е.В. Моторина. *Координац. химия*. 2005, 5, 380 - 386.
3. Tatyana N. Lomova. Thermodynamic and Kinetics of the Metal-porphyrin – Base Reactions. / In *Advanced Biologically Active Polyfunctional Compounds and Composites: Health, Cultural Heritage and Environmental Protection*. // Ed. by Nodar Lekishvili, Gennady Zaikov, Bob Howell. 2009. Nova Science Publishers, New York. P. 167-177.

## МНОГООБРАЗИЕ ФОРМ И РЕАКЦИЙ СМЕШАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ВЫСОКОЗАРЯДНЫХ КАТИОНОВ РЕНИЯ И ХРОМА С ТЕТРАПИРРОЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ В ПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Тюляева Е.Ю., Бичан Н.Г., Соколова Т.Н., Смирнова А.В.  
 Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,  
 153045, Иваново, Академическая, 1.  
[teu@isc-ras.ru](mailto:teu@isc-ras.ru)

В докладе, на примере замещенных порфириновых комплексов рения  $[O=Re^V TPP]_2O$  и  $(PhO)Re^{III}TPP$  [1] и фталоцианиновых комплексов хрома  $(OH)CrPc(3-COOH)_4(5-COOH)_4$  и  $(OH)CrPc(4-COOH)_4$ , рассматриваются разнообразные реакции переноса протона и аниона кислоты с образованием протонированных или аксиально замещенных форм комплексов, либо с протеканием процесса диссоциации координационного центра в среде кислот и их смесей с органическими растворителями.

Методом молярных отношений изучена обратимая реакция димер - мономер тетрафенилпорфиринового комплекса рения (V) в системе бензол - AcOH в широком интервале концентраций последней ( $2,92 \times 10^{-4}$  -  $2,92$  моль/л). По данным электронной спектроскопии реакция протекает в 2 стадии: 1. ( $C_{AcOH} = 2,92 \times 10^{-4}$  -  $5,83 \times 10^{-2}$  моль/л) замещение  $OH^-$  в  $O=Re(OH)TPP$  на  $AcO^-$  и вытеснение гидроксид-иона во вторую координационную сферу ( $K_1 = (8,3 \pm 0,6) \times 10^3$  л/моль,  $n = 1$ ); 2. ( $C_{AcOH} = 5,83 \times 10^{-2}$  -  $2,92$  моль/л) замещение бидентатно связанного кислорода на два иона  $AcO^-$  ( $K_2 = (21 \pm 3) л^2/моль^2$ ,  $n = 2$ ).

Методами УФ и ИК спектроскопии доказано, что  $[O=Re^V TPP]_2O$  устойчив по связям М-Н в растворителях, содержащих  $H_2SO_4$  (AcOH -  $H_2SO_4$ ,  $H_2O$  -  $H_2SO_4$  и 100%  $H_2SO_4$ ). В этих условиях происходит частичное или полное замещение аксиальных лигандов (в зависимости от состава растворителя) на гидросульфат-ион.

Представлены результаты исследования форм существования и реакций  $(PhO)Re^{III}TPP$  в широком интервале концентраций смеси AcOH -  $H_2SO_4$  (от 100% ной AcOH до 100%  $H_2SO_4$ ).

Показано, что, в отличие от ренийпорфиринов, при термостатировании серноокислых растворов  $(OH)CrPc(3-COOH)_4(5-COOH)_4$  и  $(OH)CrPc(4-COOH)_4$  происходит диссоциация протонированных комплексов с последующей деструкцией макроцикла. Скорость диссоциации измерена с хорошей точностью при  $C_{H_2SO_4}^0 = 16,0$  -  $18,1$  моль/л и температурах выше 377 К. Наличие дополнительных (в сравнении с порфириновыми комплексами) центров основности обуславливает новые кинетические закономерности реакции. Порядок реакции по катиону гидроксония повышается от 2 до 3 с ростом температуры из-за участия карбоксильных групп в процессах протонирования в ходе активации реагирующей системы.

Выполнено при частичной поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 7, ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2012 годы", Госконтракт № 02.740.11.0106, Программы Министерства образования и науки «Развитие научного потенциала высшей школы» № 2.2.1.1/2820, 2011 г. и РФФИ, грант № 09-03-97556-Р-центр-а.

1. Бичан Н. Г., Тюляева Е. Ю. Тез докл. V Региональная конф. Молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения). Иваново, 2010, с. 17.

### ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ КООРДИНАЦИИ 5,10,15,20-ТЕТРАФЕНИЛ21Н,23Н-ПОРФИНА РЕНИЕМ

Тюляева Е. Ю., Бичан Н. Г., Ломова Т. Н.  
 Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,  
 153045, Иваново, Академическая, 1.  
[teu@isc-ras.ru](mailto:teu@isc-ras.ru)

Несмотря на наличие многочисленных работ по синтезу и свойствам порфириновых комплексов высокозарядных катионов металлов и по практическому применению макроциклических комплексов рения, например, в радиофармакологии [1, 2], порфириновые соединения рения остаются мало изученными.

В докладе представлен оригинальный метод синтеза комплексов 5,10,15,20-тетрафенилпорфина с рением(III) состава 1:1  $(PhO)ReTPP$  и рением(V) состава 2:2  $[O=ReTPP]_2O$ . Соединения получены одностадийной реакцией между  $H_2TPP$  и  $H_2ReCl_6$  в среде кипящего фенола (уравнение).



Соединения выделены и очищены методом колоночной хроматографии на  $Al_2O_3$  (элюент хлороформ) и силикагеле (элюент этанол и бензол). Более подробно процедура хроматографии представлена в докладе. Индивидуальность соединений подтверждена методом ТСХ на пластинах Silufol.

Изученное комплексообразование, сопровождаемое окислительно-восстановительным процессом, представляет собой первый пример среди подобных реакций, в котором в редокс-превращении участвует только катион рения(IV) (диспропорционирует до  $Re^{III}$  и  $Re^V$ ) без участия растворителя или порфирина. Реакция заканчивается образованием трёх комплексов с различающимися спектральными свойствами (таблица).

Положение ( $\lambda_{max}$ ) и интенсивность ( $I_{g\epsilon}$ ) полос поглощения в электронном спектре комплексов рения с  $TPP^{2-}$  в хлороформе.

Комплекс, выход, %	$\lambda_{max}$ , нм ( $I_{g\epsilon}$ )		
$[O=ReTPP]_2O$ (75)	620 (плечо)	582 (4.51)	461 (5.34)
$(PhO)ReTPP$ (5)			551
$ClReTPP$ (0.5)			525
			420
			416

В докладе представлены количественные параметры УФ, видимых, ИК,  $^1H$  ЯМР спектров и обсуждается строение синтезированных соединений с привлечением данных элементного анализа.

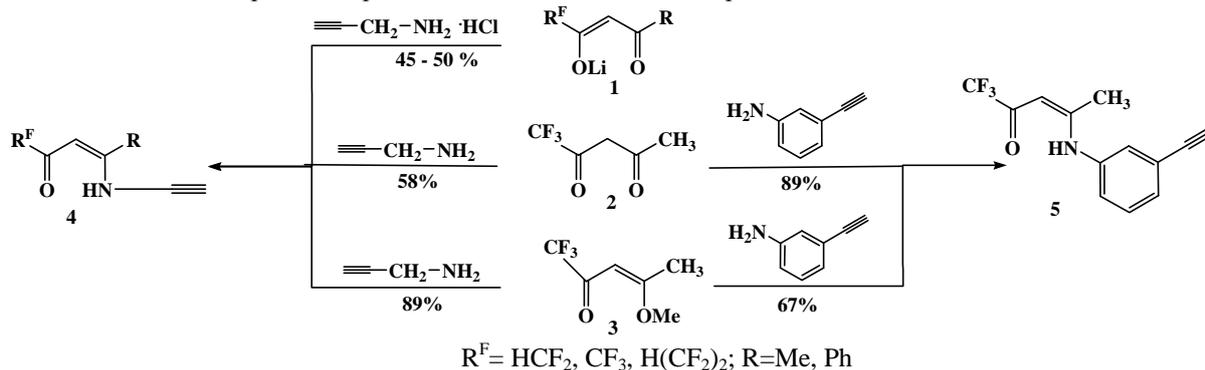
Выполнено при частичной поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 7, ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2012 годы", Госконтракт № 02.740.11.0106, Программы Министерства образования и науки «Развитие научного потенциала высшей школы» № 2.2.1.1/2820, 2011 г. и РФФИ, грант № 09-03-97556-Р-центр-а.

1. Kjeld J. C. van Bommel, W. Verboom, H. Kooijman, A. L. Spek, D. N. Reinhoudt. *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 4197.
2. Zhi-yun Jia, Hou-fu Deng Man-fei Pu, Shun-zhong Luo *Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging*. 2008, **35**, 734.

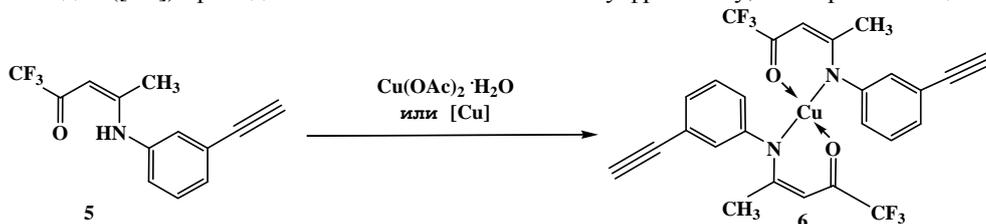
### СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ФТОРИРОВАННЫХ 1,3-ЕНАМИНОКЕТОНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПРИ АТОМЕ АЗОТА ЗАМЕСТИТЕЛИ С ТЕРМИНАЛЬНЫМИ $C\equiv C$ СВЯЗЯМИ

Хмара Е.Ф., Слепухин П.А., Болтачева Н.С., Чижов Д.Л., Филякова В.И., Чарушин В.Н.  
Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения РАН,  
Екатеринбург, Россия  
[vif@ios.uran.ru](mailto:vif@ios.uran.ru)

Взаимодействием фторированных метоксиенонов, 1,3-дикетонов и их литиевых енолятов с пропаргиламином, его гидрохлоридом и 3-аминофенилацетиленом получены фторированные 1,3-енаминокетоны, содержащие при атоме азота заместители с терминальными  $C\equiv C$  связями.



Комплексообразование соединений **4** ( $R^F = CF_3$ ;  $R = Me$ ) и **5** с  $Cu(OAc)_2$  или наноразмерными порошками меди и ее оксидов ( $[Cu]$ ) проходит лишь по енаминокетонному фрагменту, не затрагивая ацетиленовый.



По данным РСА медный комплекс 4-(3-этинилфениламино)-1,1,1-трифтор-пент-3-ен-2-она **6** кристаллизуется в в центросимметричной пространственной группе симметрии P-1 триклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки  $a = 7.3828(14) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.4560(13) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.6054(14) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 95.562(12)^\circ$ ,  $\beta = 98.279(14)^\circ$ ,  $\gamma = 110.990(15)^\circ$ . В комплексе **6** ион меди находится в центре инверсии, координируя две молекулы лиганда **5** в *транс*-положении. В кристалле молекулы комплекса **6** связаны в бесконечные цепочки вдоль оси  $b$  через систему укороченных полярных контактов между протонами  $\equiv\text{CH}$ -групп одной молекулы и атомом кислорода соседней молекулы комплекса **6**:  $\equiv\text{CH}13 \cdots \text{O}1 [1-x, 1-y, 1-z]$ ,  $2.690(35) \text{ \AA}$ .

Авторы благодарят А.Е. Ермакова, М.А. Уймина, и А.А. Мысика (Институт физики металлов УрО РАН) за предоставление наноразмерных образцов меди и ее оксидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы «Государственная поддержка ведущих научных школ» (Грант № НШ-65261.2010.3).

## УСТОЙЧИВОСТЬ ГЛИЦИЛГЛИЦИНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ(II) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АЦЕТОНА И ЭТАНОЛА

Наумов В.В., Исаева В.А., Ковалева Ю.А., Шарнин В.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*nvv\_1985@mail.ru*

Потенциометрическим методом с использованием пары стеклянный-хлорсеребряный электрод определены константы устойчивости глицилглицинатных комплексов никеля(II) в водно-ацетоновых и водно-этанольных растворителях переменного состава. Измерения выполнены при  $T=298.15\text{K}$  и ионной силе  $0.1\text{M}$  ( $\text{NaClO}_4$ ).

С глицилглицинат-ионом –  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{COO}^-$  ( $\text{GG}^-$ ) никель(II) образует комплексы составов 1:1, 1:2 и 1:3:



Установлено, что при добавлении в водный раствор неводного компонента происходит рост устойчивости всех трех глицилглицинатных комплексов никеля(II). В водно-ацетоновом растворителе при изменении концентрации неводного компонента от 0.00 до 0.40 мол. дол.  $\text{MeAc}$  прирост константы устойчивости монокомплекса составляет 1.35 лог. ед. В интервале составов смешанного водно-этанольного растворителя от 0.00 до 0.55 мол. дол.  $\text{EtOH}$  величина  $\Delta \lg K_{[\text{NiGG}]^+}$  составляет 1.91 лог. ед. Симбатно росту величины  $\lg K_1$  изменяются константы устойчивости бис- и трискомплексов глицилглицина с никелем(II) в каждом растворителе соответственно.

Сравнивая прирост констант устойчивости аммиаката никеля(II) [1, 2] и ацетата никеля(II) [3] с  $\Delta \lg K_{\text{уст}}$  комплекса  $[\text{NiGG}]^+$  в растворителях вода-ацетон и вода-этанол, можно полагать, что увеличение устойчивости глицилглицината никеля (II) в рассматриваемых растворителях происходит главным образом за счет усиления взаимодействия  $\text{GG}^-$  с металлом по карбоксильной группе.

С использованием имеющихся в литературе данных по изменению энергии Гиббса переноса иона  $\text{Ni}^{2+}$  из воды в водно-этанольный растворитель [4] рассмотрено соотношение сольватационных вкладов реагентов в изменение энергии Гиббса реакции (1). Показано, что изменение  $\Delta_r G^\circ(\text{Ni}^{2+})$  не способствует упрочнению комплекса, однако это негативное влияние компенсируется разницей между изменениями энергии Гиббса комплексной частицы и глицилглицинат-иона. На основании того, что  $\Delta G^\circ$  переноса лигандов карбоксилатного типа в водно-органических растворителях имеет большое положительное значение [5], сделано предположение, что основной вклад в упрочнение глицилглицинатных комплексов никеля(II) в данных растворителях вносит изменение сольватного состояния глицилглицинат-иона.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (госконтракт № 02.740.11.0253).

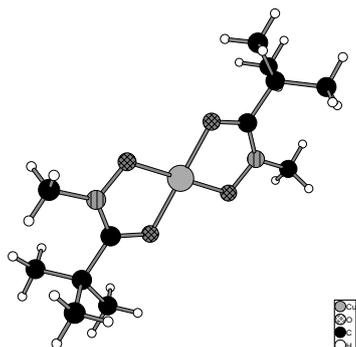
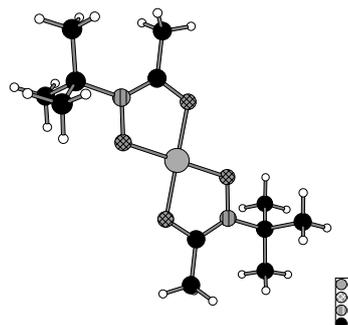
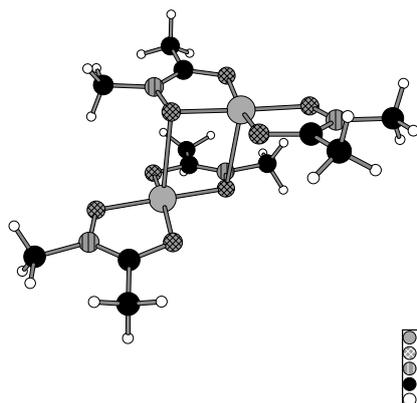
1. Г.А. Крестов, В.А. Шорманов, В.Н. Афанасьев. *Ж. неорг. химии*, 1976, **21**, 738-741.
2. В.А. Шорманов, Г.А. Крестов, Е.А. Трупилов, В.Д. Гусев. *Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология*, 1976, **19**, 523-525.
3. В.А. Исаева, В.А. Шарнин, В.А. Шорманов. *Ж. физ. химии*, 1998, **72**, 2182-2184.
4. А.В. Невский, В.А. Шорманов, Г.А. Крестов. *Коорд. химия*, 1983, **9**, 391-395.
5. C.F. Wells. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1979, **75**, 53-75.

## СТРОЕНИЕ N-ЗАМЕЩЕННЫХ ГИДРОКСАМАТОВ МЕДИ(II)

Ротов А.В.<sup>1</sup>, Лермонтов А.С.<sup>1</sup>, Дзюба В.И.<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им.В.И.Вернадского НАН Украины, Киев, Украина

rotov@igic.ras.ru

Исследованы комплексные соединения меди с гидроксамовыми кислотами общей формулы  $\text{Cu}[\text{R}_1\text{N}(\text{O})-(\text{O})\text{CR}_2]_2$ , где  $\text{R}_1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}_2 = t\text{-Bu}$  (1);  $\text{R}_1 = t\text{-Bu}$ ,  $\text{R}_2 = \text{CH}_3$  (2);  $\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{CH}_3$  (3). По данным электронного парамагнитного резонанса эти комплексы в растворах существуют в виде мономерных форм. В замороженных растворах соединения 1 и 2 мономеры, а комплекс 3 присутствует мономерной и димерной формах. Этот факт подтверждается данными рентгеноструктурного анализа.

[Cu(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (1)[Cu(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (2)[Cu<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] (3)

Структуры 1 и 2 являются островными, а комплекс 3 представляет собой димер, состоящий из двух мономерных фрагментов, в которых малые по объему метильные группы не создают препятствий образованию дополнительных связей металл-лиганд.

## ВЫСОКОЧАСТОТНЫЙ ЭПР ПОЛИЯДЕРНЫХ ПИВАЛАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ(II)

Ефимов Н.Н., Уголкова Е.А., Заузолкова Н.В., Сидоров А.А., Минин В.В., Еременко И.Л., Новоторцев В.М.

Институт общей и неорганической химии Российской академии наук, Москва, Россия

minin@igic.ras.ru

Одной из наиболее актуальных проблем координационной химии является получение новых структурных типов полиядерных гомо- и гетерометаллических комплексов с последующей направленной модификацией для создания новых материалов. В случае парамагнитных соединений – молекулярных ферромагнетиков, координационных полимеров, нанопористых материалов. Направленный синтез полиядерных координационных соединений – эффективный подход к синтезу прекурсоров для дисперсных и пленочных оксидных материалов, легко получаемых мягким термолизом исходных молекулярных комплексов.

В работе изучены спектры ЭПР 2-, 8- и 16-ядерных пивалатных кластеров меди(II), представляющих собой обменно-связанные димеры. Обменные димеры достаточно хорошо изучены как простейшие

объекты для теоретического изучения эффектов кооперативного магнетизма [1-3]. Спектры ЭПР полядерных пивалатных соединений меди, изучаемых в данной работе, характерны для систем в триплетном состоянии с полным спином  $S = 1$ . Триплетные состояния могут формироваться в полядерных комплексах меди(II) при наличии сильного обменного взаимодействия между ионами металлов. Для таких систем в спектрах ЭПР характерно наблюдение тонкой структуры вследствие расщепления в нулевом поле, а также – «запрещенных» переходов в половинном магнитном поле ( $\Delta m_S = 2$ ). Однако, вид и информативность спектров ЭПР существенно зависит от соотношения между параметром расщепления в нулевом поле  $D$  и энергией кванта СВЧ  $h\nu$  спектрометра ЭПР. Если  $|D| \geq h\nu$ , зарегистрировать весь спектр удастся не всегда. Так, при исследовании полядерных пивалатных соединений меди(II), применение ЭПР спектрометра X-диапазона (частота  $\sim 9.5$  ГГц) не позволяет зарегистрировать спектр целиком. Использование радиоспектрометра E-680X «ELEXSYS» фирмы «BRUKER» со сверхпроводящим магнитом и рабочей частотой  $\sim 93$  ГГц (W-диапазон) позволило зарегистрировать все линии поглощения и получить более полную и точную информацию о параметрах спинового гамильтониана исследуемых соединений. Параметры спинового гамильтониана и отнесение линий были получены путем компьютерного моделирования. Спиновой гамильтониан диагонализировался численно, поскольку, если начальное расщепление  $D$  по величине сравнимо с величиной  $h\nu$ , теория возмущений не применима. Численные расчеты резонансных полей спинового гамильтониана для построения теоретического спектра проводились с помощью метода Белфорда.

*Работа выполнена при поддержке «Научной школы» НШ – 8503.2010.3*

1. Ю.В. Ракитин, В.Т. Калинин. *Современная магнетохимия*. Наука, СПб. 1994, 276с.
2. Ю.В. Яблоков, В.К. Воронкова, Л.В. Мосина. *Парамагнитный резонанс обменных кластеров*. Наука, М. 1988, 181с.
3. Ю.В. Ракитин, Г.М. Ларин, В.В. Минин. *Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений*. Наука, М. 1993. 399с.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛКИЛТРИГАЛОГЕНСТАННАНОВ С О-ТРИМЕТИЛСИЛИЛЬНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ N,N-ДИЗАМЕЩЕННЫХ АМИДОВ 2-ГИДРОКСИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ — МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НОВОГО ТИПА КОМПЛЕКСОВ ГИПЕРКООРДИНИРОВАННОГО ОЛОВА

Айрапетян Д.В.<sup>1</sup>, Корлюков А.А.<sup>2</sup>, Петросян В.С.<sup>3</sup>, Грюнер С.В.<sup>3</sup>, Шипов А.Г.<sup>1</sup>, Бауков Ю.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Российский государственный медицинский университет, Москва, Россия

<sup>2</sup>ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова, Москва, Россия

<sup>3</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

[davidtorq@gmail.com](mailto:davidtorq@gmail.com)

В последние три десятилетия координационные соединения олова изучались достаточно интенсивно [1]. Однако его хелатные комплексы с разными О,О-моноанионными лигандами, в том числе биологически активными, остаются еще мало исследованными. В частности, известно лишь несколько примеров таких Sn-производных 2-гидроксикислот с установленной методом РСА структурой [2].

Нами найдено, что взаимодействие алкилтригалогенстаннанов ( $R\text{SnX}_3$ ,  $R = \text{Me, Et, Bu}$ ,  $X = \text{Cl, Br}$ ) с О-триметилсиллил(ТМС)замещенными N,N-диалкиламидами гликолевой, молочной, миндальной и винной кислот приводит к новым типам гиперкоординированных О,О-монокхелатов, содержащим пятичленные  $\text{SnOCC(O)}$ -моноанионные хелатные циклы как результат замещения одного атома галогена на остаток амида 2-гидроксикислоты. Гиперкоординация олова в полученных соединениях установлена методами РСА и ЯМР  $^{119}\text{Sn}$ .

Согласно результатам рентгеноструктурного исследования выделенные в реакциях производных гликолевой и миндальной кислот комплексы являются димерами  $\{R^1\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{OCH}(R^2)\text{C}(\text{O})\text{NMe}_2]\}_2$  ( $R^1 = \text{Et, Bu}$ ,  $R^2 = \text{H, Ph}$ ) с гексакоординированными атомами олова и мостиковыми атомами кислорода. В случае молочной кислоты первичный продукт реакции нам не удалось получить в кристаллическом виде, однако действие на него атмосферной влаги привело к кристаллической субстанции — катион-анионному комплексу  $2\text{EtCl}_2\text{Sn}[\text{OCH}(\text{Me})\text{C}(\text{O})\text{NMe}_2] \cdot \text{HCl}$ , представляющему собой аддукт двух молекул соответствующего мономерного комплекса с HCl. Тем не менее, первичный продукт  $\text{EtCl}_2\text{Sn}[\text{OCH}(\text{Me})\text{C}(\text{O})\text{NMe}_2]$  удалось выделить в виде аморфного, стеклообразного вещества, которое в растворе, судя по спектру ЯМР  $^{119}\text{Sn}$ , существует в виде димера с гексакоординированными атомами олова. Взаимодействие  $\text{EtSnCl}_3$  и  $\text{BuSnCl}_3$  с биспирролидином О,О'-бис(ТМС)-(R,R)-винной кислоты  $(\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{O})\text{CCH}(\text{OSiMe}_3)\text{CH}(\text{OSiMe}_3)\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_2)_4$  приводит к биядерным комплексам  $(\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{O})\text{CCH}(\text{OSnCl}_2\text{R})\text{CH}(\text{OSnCl}_2\text{R})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_2)_4$  ( $R = \text{Et, Bu}$ ), в которых, по данным РСА, один атом олова пента-, а другой гексакоординирован.

## Секция 1

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 09-03-00669, 10-03-00824 и 11-03-00655) в рамках деятельности Научно-образовательного центра РГМУ.

1. Yu.I. Baukov, S.N. Tandura, *Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds*, **2**, 2002, 961–1238.
2. а) М.Н. Chisholm, E.E. Delbridge, J.C. Gallucci, *New J. Chem*, 2004, **28**, 145–152; б) М.Н. Chisholm, J.C. Gallucci, C. Krempner, C. Wiggernhorn, *Dalton Trans.*, **2006**, 846–851.

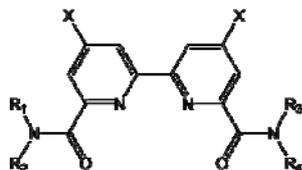
### ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ АМИДОВ 2,2'-БИПИРИДИЛ-6,6'-ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ С СОЛЯМИ РЗЭ В РАСТВОРЕ АБСОЛЮТНОГО АЦЕТОНИТРИЛА

Ерошкина Е.А., Коротков Л.А.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет,  
Москва, Россия  
korotkov6807@gmail.com

Задача выделения и разделения актиноидов и лантаноидов является актуальной для атомной промышленности и решается в настоящее время методом экстракции, поэтому во многих странах мира проводятся работы по синтезу и исследованию полидентатных экстрагентов, селективно образующих устойчивые комплексы с f-элементами. На данный момент создан ряд экстракционных систем на основе амидов гетероциклических кислот, обладающих высокими показателями эффективности и селективности экстракции. Цель данной работы – изучение комплексообразования амидов 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбонновых кислот с солями РЗЭ в среде абсолютного ацетонитрила.

X	R <sub>1</sub> -R <sub>4</sub>	
	R <sub>1</sub> =R <sub>2</sub> =R <sub>3</sub> =R <sub>4</sub> = n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	<b>L-Bu<sub>2</sub></b>
	R <sub>1</sub> =R <sub>2</sub> =R <sub>3</sub> =R <sub>4</sub> = n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -	<b>L-Oct<sub>2</sub></b>
	R <sub>1</sub> =R <sub>3</sub> =C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - R <sub>2</sub> =R <sub>4</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	<b>L-PhEt</b>
-H	R <sub>1</sub> =R <sub>3</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> - R <sub>2</sub> =R <sub>4</sub> =4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	<b>L-PhEt-4F</b>
	R <sub>1</sub> =R <sub>3</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> - R <sub>2</sub> =R <sub>4</sub> =3-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	<b>L-PhEt-3F</b>
	R <sub>1</sub> =R <sub>3</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	<b>L-PhEt-4Hex</b>
	R <sub>2</sub> =R <sub>4</sub> =4-n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	
-Br	R <sub>1</sub> =R <sub>3</sub> =C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - R <sub>2</sub> =R <sub>4</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	<b>L-Br</b>
-NO <sub>2</sub>	R <sub>1</sub> =R <sub>3</sub> =C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - R <sub>2</sub> =R <sub>4</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	<b>L-NO<sub>2</sub></b>



Для указанных выше лигандов определен состав и рассчитаны константы устойчивости комплексов. Полученные комплексы характеризуются высокой устойчивостью ( $\lg\beta \geq 4,0$ ), но селективности внутри ряда лантаноидов не наблюдается. Это делает изучаемые амиды перспективными экстракционными системами для разделения An(III) и Ln(III). Наиболее устойчивые комплексы образуются с амидом, содержащим одновременно алкильный и арильный заместители. Среди комплексов амидов, содержащих заместители в пиридиновом ядре, для Br-замещенного амида константы устойчивости выше в 5-10 раз, чем для незамещенного аналога.

Исследование выполнено в рамках научно-образовательного центра «Супрамолекулярная химия переходных и пост-переходных металлов – новые материалы и приложения» при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» и РФФИ 10-03-01163. Авторы выражают благодарность снс кхн А.В. Иванову за синтез и предоставление образца амида L-PhEt-4Hex и студентам I курса Вербицкому И. и Даабуль М. за синтез и предоставление образцов амидов L-PhEt-3F и L-PhEt-4F.

### КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ ПРИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗЕ

Аммон Л.Ю.

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ"  
luds-a@yandex.ru

Целью данной работы является моделирование процессов образования наночастиц в золь-гель технологии при гидролизе тетраэтоксисилана или кремнезема. Движущей силой процесса является градиент химического потенциала с учетом реакционной диффузии. Рассмотрена компьютерная модель

образования кластера, состоящего из кремнекислородных тетраэдров, по аналогии с процессом поликонденсации продуктов гидролиза тетраэтоксисилана.

Физическая картина образования кластера такова, что участвующие в его формировании частицы, представлены правильными тетраэдрами. Соединение двух частиц происходит через одну общую вершину (атом кислорода), при этом, естественно, эта вершина должна быть вакантной, не занятой.

Выбор точки присоединения очередной частицы к кластеру носит случайный характер, однако каждая вершина тетраэдра обладает некоторым вариационным параметром - весовым коэффициентом, который учитывается при определении общей точки двух тетраэдров. Таким образом, через весовые коэффициенты реализуется модельное представление о химической природе и длине связей между атомами молекул и их влиянии на структуризацию кластера.

Как известно [1], в природных кристаллических силикатных системах могут наблюдаться ленточные структуры, когда кремнекислородные тетраэдры расположены по некоторым линиям, состоящим из цепочек Si-O-Si и островные структуры с замкнутым циклом тетраэдрических группировок. Связывающий два атома кремния кислород называется мостиковым. В аморфных силикатах тетраэдрические группировки располагаются более хаотично. Считается, что в таких системах существует ближний порядок, когда две тетраэдрические группировки связаны друг с другом почти по линии центров атомов кремния или с небольшим отклонением от линейности на некоторый угол  $\theta$ . Накопление таких отклонений приводит к нарушению регулярности структуры. Дальний порядок предполагает накопление углов отклонения и более хаотичное распределение структурных единиц. В данной модели учитывается только ближний порядок. Эти структурные представления были заложены в разрабатываемую модель в качестве угла отклонения от линейности.

Принятые модельные допущения позволяют утверждать, что модель достаточно адекватно описывает процесс образования наночастиц в реальной химической реакции. Разработанное программное обеспечение позволяет визуально наблюдать за динамикой роста кластера.

По результатам вычислительного эксперимента определена зависимость среднего числа молекул кластера, при которых образуется замкнутая структура, от параметров системы: угла отклонения, возникающего при стыковке молекул и коэффициента, определяющего степень линейности роста кластера.

1. А. А. Аппен - Химия стекла. - Л.: Химия, Ленингр. отд-ние, 1974. - 351 с.

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННОГО СОЕДИНЕНИЯ Cu (II) С ПРОИЗВОДНЫМИ ДИТИОКИСЛОТ ФОСФОРА

Шарипов Х.Т., Хайриев Ж. Н, Сафаров Ё. Т. , Пардаев О. Т., Даминова Ш.Ш.  
*Ташкентский химико-технологический институт, г.Ташкент, Узбекистан*  
[sharkhas@yandex.ru](mailto:sharkhas@yandex.ru)

Координационные соединения переходных металлов находят все более широкое применение в различных отраслях науки и техники. Исследования комплексообразования с новыми классами органических лигандов открывают широкие перспективы их использования в металлургии, химической промышленности, медицине, сельском хозяйстве. Наиболее интересными как в научном, так и в практическом отношении представляют интерес органические лиганды, в состав которых входят различные S, N, O донорные атомы и функциональные группы, обладающие высокими комплексообразующими свойствами. К таким реагентам относятся диалкилдитиофосфорные кислоты. Они являются перспективными лигандами для изучения их комплексообразующих свойств, так как наличие нескольких гетероатомов и функциональных групп позволяют получать комплексы с металлами различного состава, строения и стереохимии. Нами синтезированы калиевые соли диэтил-, ди-изо-пропил-, ди-н-бутил-, ди-изо-бутил-, ди-н-амил-, ди-изоамилдитиофосфорных кислот. Дитиофосфорные кислоты, полученные по известным в литературе методам, переводились в калиевые соли действием поташа [1]. Последние очищались перекристаллизацией их из эфира. В работе изучен процесс комплексообразования Cu(II) с вышеперечисленными лигандами. Двухвалентная медь образует с дитиофосфатами желто-бурый осадок  $[Cu((RO)_2PS_2)_2]$ , не растворимый в соляной и серной кислотах и разбавленном аммиаке, растворимый в органических растворителях. На основании совокупности результатов ПМР-, ИК-, электронной спектроскопии, рентгенофазового, дериватографического анализов выявлены состав, общие закономерности и особенности строения синтезированных координационных соединений. Оценены энергетические параметры характеризующие изменения электронных спектров в области электронных переходов и ИК-спектров в области колебаний фосфор-сера. Проведен сравнительный анализ спектров комплексов с учетом фактора постепенного замещения алкил-радикала у атома фосфора. В электронных спектрах поглощения растворов комплексов в этаноле интенсивные

полосы переноса заряда металл-лиганд проявляются в области 230 нм, а полосы d-d перехода наблюдается при 420 нм. В дальней УФ-области наблюдается внутрелигандный переход, энергия которого почти не зависит от природы металла. Рассчитанные параметры Рака говорят о плоскоквадратном окружении иона Cu(II) в комплексах. Исследовано термическое поведение синтезированных комплексов и идентифицированы промежуточные продукты термораспада. Все кривые имеют аналогичный характер: комплексы не содержат воду и выделение продуктов разложения каждого соединения происходит в сравнительно узком температурном интервале. Термические превращения всех комплексов протекают при значительно более высоких температурах, чем у лигандов. Термическое разложение комплексов является сложным многостадийным процессом и оно происходит ступенчато с образованием промежуточных продуктов.

Таким образом, на основании результатов ИК-, ПМР-, электронной спектроскопии, элементного, рентгенофазового, дериватографического анализов установлен состав и строение комплексов Cu(II) с производными дитиофосфорных кислот.

1. Рахимов А.И. Синтез фосфорорганических соединений. М.: Наука. 1985.

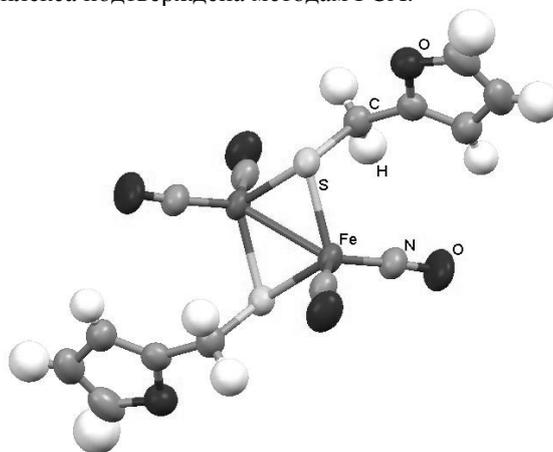
## НОВЫЙ ЭФИР КРАСНОЙ СОЛИ РУССЕНА С 2-ФУРИЛМЕТАНТИОЛЬНЫМ ЛИГАНДОМ

Давидович П.Б., Беляев А.Н.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт, Санкт-Петербург, Россия  
davidovich\_p@mail.ru

В настоящее время установлено, что оксид азота(II) обладает различными типами биологической активности. Он играет важную роль в процессах вазодилатации, агрегации тромбоцитов, ангиогенеза, передачи нервных импульсов, карциногенеза и апоптоза. Создание соединений – доноров оксида азота(II) является современной задачей медицинской химии. Среди подобного рода соединений особое место занимают эфиры красной соли Руссена  $[\text{Fe}_2(\mu_2\text{-SR})_2(\text{NO})_4]$ , где R – арильные или алифатические заместители. Поэтому важным является изучение закономерностей комплексообразования и влияния заместителя на донорную способность этих соединений.

В докладе приводятся результаты синтеза нового биядерного тетранитрозильного комплекса железа с мостиковыми тиолатными лигандами общей формулой  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{NO})_4]$ , R = 2-метанфурантиол. Структура полученного комплекса подтверждена методом РСА.



Структура комплекса  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-SCH}_2\text{-C}_3\text{H}_3\text{O})_2(\text{NO})_4]$

*Транс*-изомер комплекса кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр.  $P2_1/c$ ,  $a = 8.3067(12)$ ,  $b = 6.5312(9)$  Å,  $c = 15.938(2)$  Å,  $V = 850.4(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $R(I > 2\sigma(I)) = 4.37\%$ . Расстояния Fe-Fe 2.678 Å и углы Fe-N-O 172.7°, 172.0° хорошо согласуются с данными для ранее полученных комплексов с алифатическими мостиковыми лигандами [1]. Идентичность двух атомов железа подтверждена методом ЯГР-спектроскопии. На ИК-спектре четко проявляются частоты характеристических колебаний нитрозильных групп  $\nu_{\text{NO}}$  при 1722 и 1768 см<sup>-1</sup>. Методом ЦВА определен потенциал -1.11 В для перехода  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-R})_2(\text{NO})_4] \leftrightarrow [\text{Fe}_2(\mu\text{-R})_2(\text{NO})_4]^{1-}$  относительно  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ , что также находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными [2].

1. C. Glidewell, M.E. Harman, M.B. Hursthouse, I.L. Johnson, M.Motevalli. J. Chem. Res. (S), 1988, 212-213 (M), 1676-1690.
2. J.A. Crayston, C. Glidewell, R.J. Lambert. Polyhedron, 1990, 9, 1741-1746.

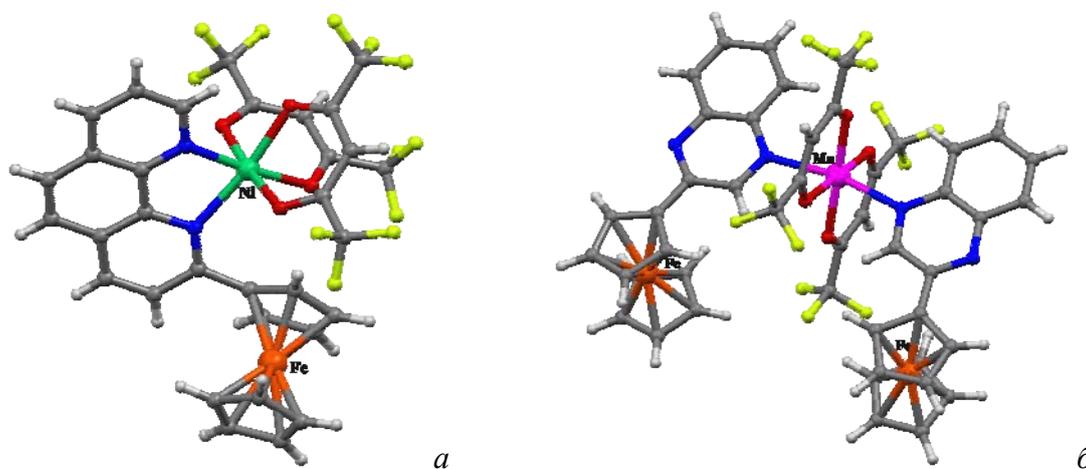
## ГЕТАРИЛФЕРРОЦЕНОВЫЕ ЛИГАНДЫ В СИНТЕЗЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ

Утепова И.А.<sup>1</sup>, Мусихина А.А.<sup>1</sup>, Щербакова М.А.<sup>1</sup>, Чупахин О.Н.<sup>1,2</sup><sup>1</sup> Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия<sup>2</sup> Институт органического синтеза УрО РАН, Екатеринбург, Россия

uteпова@mail.ustu.ru

В результате взаимодействия ферроцилсодержащих гетероциклических лигандов с различными переходными металлами образуются ценные соединения, проявляющие свойства молекулярных сенсоров, обладающие редокс-активностью, магнитными, люминесцентными свойствами.

Было установлено, что ферроцилсодержащие гетероциклические лиганды образуют с различными по структуре и геометрии металлокомплексы. В настоящей работе изучена активность дипиридилферроцена ( $\text{FeL}^1$ ), фенантролинилферроцена ( $\text{FeL}^2$ ), хиноксалинилферроцена ( $\text{FeL}^3$ ) в реакциях с гексафторацетилацетонатами металлов  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ . Получены и структурно охарактеризованы новые металлокомплексы: ( $\eta^2\text{-FeL}^1$ ) $\text{Co}(\text{hfac})_2$  (**1**); ( $\eta^2\text{-FeL}^1$ ) $\text{Mn}(\text{hfac})_2$  (**2**); ( $\eta^2\text{-FeL}^1$ ) $\text{Ni}(\text{hfac})_2$  (**3**); ( $\eta^2\text{-FeL}^2$ ) $\text{Co}(\text{hfac})_2$  (**4**); ( $\eta^2\text{-FeL}^2$ ) $\text{Mn}(\text{hfac})_2$  (**5**); ( $\eta^2\text{-FeL}^2$ ) $\text{Ni}(\text{hfac})_2$  (**6**); ( $\eta^2\text{-FeL}^3$ ) $\text{Co}(\text{hfac})_2$  (**7**); ( $\eta^2\text{-FeL}^3$ ) $\text{Mn}(\text{hfac})_2$  (**8**).

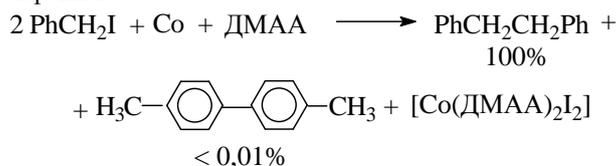
Рис. 1. Структура соединений **6** (а) и **8** (б)

Данная работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-03-00756-а) и Совета по грантам Президента Российской Федерации (программа государственной поддержки молодых ученых, грант МК-1901.2011.3, программа государственной поддержки ведущих научных школ, грант НШ-65261.2010.3).

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ РАСТВОРЕНИЕ КОБАЛЬТА В СИСТЕМЕ  
БЕНЗИЛИОДИД - ДИМЕТИЛАЦЕТАМИДЕгоров А.М., Матюхова С.А., Чупарнов А.А.

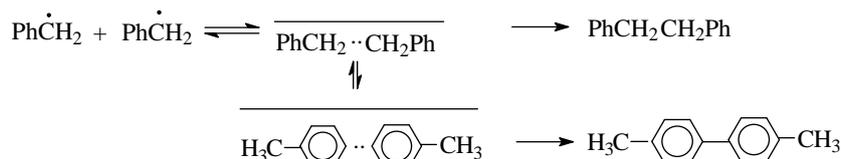
Тульский государственный университет, Тула, Россия

При окислительном растворении кобальта в системе бензилиодид – диметилацетамид (ДМАА) в инертной атмосфере образуются комплексное соединение кобальта (II), 1,2-дифенилэтан и следовые количества 4,4'- диметилбифенила:



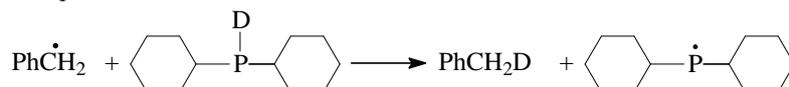
Строение полученных комплексных соединений кобальта (II) было доказано на основании элементного анализа, ИК-спектроскопии и встречного синтеза. Методом ионной хроматографии мы показали, что в ходе реакции кобальта в системе бензилиодид – ДМАА образуются только соединения кобальта (II). Образование 1,2-дифенилэтана и следовых количеств 4,4'-диметилбифенила, и отсутствие 4-бензил-1-метилбензола среди продуктов реакции позволяет сделать предположение, что реакция осуществляется по радикальному механизму через образование радикальной пары.

## Секция 1



Отсутствие толуола свидетельствует, что бензильный радикал не отрывает атом водорода от растворителя. Исчезновение в процессе реакции сигналов ЭПР введенного стабильного радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида свидетельствуют о радикальной природе механизма окислительного растворения кобальта в системе бензилиодид - ДМАА, так как сигналы ЭПР ТМПО не появляется после окисления кобальта и восстановления реакционных смесей  $\text{H}_2\text{O}_2$  в щелочной среде.

Анализ продуктов реакции без и присутствии дициклогексилгетерофосфина (эффективной ловушки бензильных радикалов) свидетельствует, что реакция кобальта с бензилиодидом и ДМАА в инертной атмосфере идет с образованием бензильных радикалов, которые подвергаются рекомбинации и изомеризации в растворе.



Обсуждается механизм реакции.

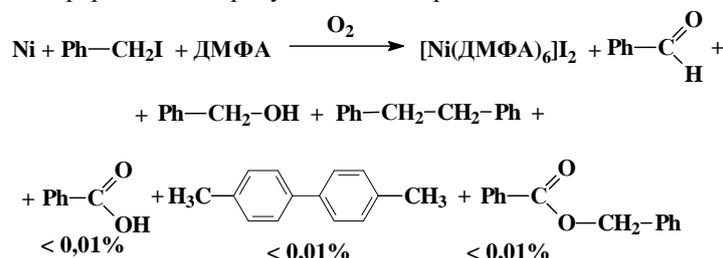
*БЛАГОДАРНОСТЬ* Работа выполнена по заданию Министерства на проведение научных исследований по приоритетному направлению науки и техники «Индустрия наносистем и материалов НИР № 1.9.10 по теме «Исследование кинетики и механизма реакций бензилгалогенидов с металлами подгруппы железа в диполярных апротонных растворителях в присутствии кислорода».

### ПРЯМОЙ СИНТЕЗ ГЕКСАКИС(ДИМЕТИЛФОРМАМИД)НИКЕЛЬ (II) ИОДИДА

Егоров А.М., Матюхова С.А., Новикова А.Н.

Тульский государственный университет, Тула, Россия

Гексакис(диметилформаимд)никель (II) иодид может быть получен реакцией металлического никеля с бензилиодидом в диметилформаимде в присутствии кислорода по схеме:



Методом ионной хроматографии было показано, что в исследуемой реакции образуются только соединения Ni (II). Комплексное соединение никеля было идентифицировано методами ИК-спектроскопии и элементного анализа. Органические продукты реакции были изучены методом хромато-масс-спектрометрии. Наличие в продуктах реакции бензальдегида и бензилового спирта, молярное соотношение которых составило 2:1, а также 1,2-дифенилэтана и следовых количеств 4,4'-дитолила позволяет предположить радикальную природу механизма окислительного растворения никеля в системе бензилиодид – диметилформаимд - кислород.

Спектр ЭПР ТМПО в системе бензилиодид – ДМФА (5:8) представляет собой триплет шириной 55 Гс, который соответствует взаимодействию электрона с ядром атома азота в нитроксильной группе. Затем в ампулу добавили порошок металлического никеля. При этом происходило исчезновение сигналов ЭПР ТМПО. После обработки реакционной смеси в ампуле пероксида водорода в щелочной среде, восстановление спектра ЭПР ТМПО не происходило, и мы сделали вывод о радикальной природе механизма окислительного растворения никеля в системе бензилиодид – диметилформаимд - кислород. Резкое уменьшение выходов бензальдегида, бензилового спирта и дифенилэтана при проведении реакции в присутствии дициклогексилдейтерофосфина – эффективной ловушки радикалов и количественное образование  $\alpha$ -дейтеротолуола, свидетельствует, что все органические продукты исследуемой реакции образуются в растворе после выхода в него бензильных радикалов, где и происходят их дальнейшие превращения.

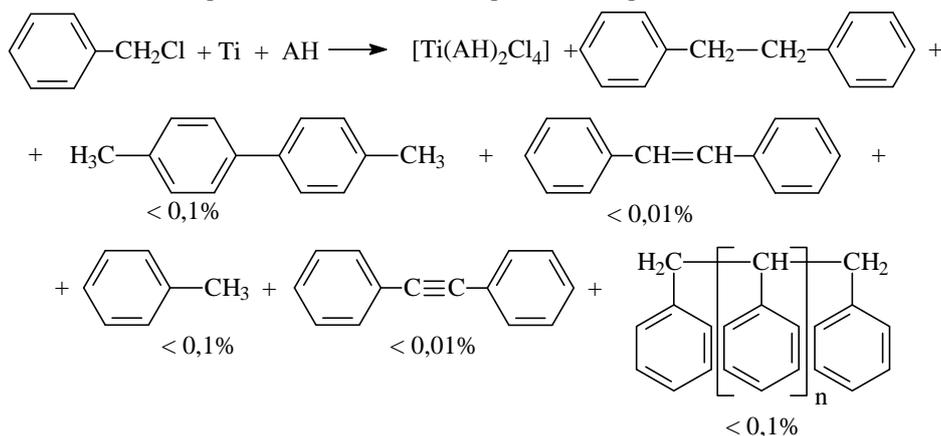
*БЛАГОДАРНОСТЬ.* Работа выполнена по заданию Министерства на проведение научных исследований по приоритетному направлению науки и техники «Индустрия наносистем и материалов НИР № 1.9.10 по теме «Исследование кинетики и механизма реакций бензилгалогенидов с металлами подгруппы железа в диполярных апротонных растворителях в присутствии кислорода».

**ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ РАСТВОРЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНА В СИСТЕМЕ  
БЕНЗИЛХЛОРИД-АЦЕТОНИТРИЛ КАК НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА БИС (АЦЕТОНИТРИЛ)  
ТИТАН (IV) ХЛОРИДА**

Егоров А.М., Матюхова С.А., Уварова Н.В.

Тульский государственный университет, Тула, Российская Федерация  
silver\_sun@inbox.ru

Одним из методов получения комплексных соединений титана является окислительное растворение металла в органических средах в инертной атмосфере. В отсутствие кислорода воздуха дегалогенирование бензилхлорида титаном в ацетонитриле (АН) протекает по схеме ( $n \geq 5$ ):



Выделенное комплексное соединение титана  $[\text{Ti}(\text{АН})_2\text{Cl}_4]$  было идентифицировано методами элементного анализа, встречного синтеза и ИК-спектроскопии.

Образование 1,2-дифенилэтана и 4,4'-дитолила и отсутствие в продуктах реакции 4-бензилтолуола позволяет предположить радикальную природу механизма реакции. Обнаружение методом хромато-масс-спектрометрии полибензила, стильбена, толана и толуола свидетельствует о получении в ходе процесса небольших количеств титанорганических соединений:



Где  $n = 1,2$ .

Исчезновение в процессе реакций сигналов ЭПР введенного стабильного радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида, способного взаимодействовать с радикальными интермедиатами, также свидетельствует о протекании исследуемой реакции по радикальному механизму, так как сигналы ЭПР 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида не появляются после окисления титана и восстановления смесей иодидом калия в ацетатном буфере.

При мольном соотношении титан – DCPD (ловушки радикалов) равном 1:5 образования 1,2-дифенилэтана, стильбена, толана и полибензила не наблюдалось, а вместо них обнаружено эквивалентное количество  $\alpha$ -дейтеротолуола. Анализ продуктов реакции в присутствии ловушки радикалов и в ее отсутствие свидетельствует о протекании процесса по радикальному механизму через образование бензильных радикалов, рекомбинация и изомеризация которых осуществляется в растворе.

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВОДОРАСТВОРИМЫХ ГЕКСАСУЛЬФИДНЫХ РЕБЕРНО-  
ФУНКЦИОНИЛИРОВАННЫХ КЛАТРОХЕЛАТОВ ЖЕЛЕЗА(II) С ТЕРМИНАЛЬНЫМИ  
ИОНО- И ПРОТОНОГЕННЫМИ ГРУППАМИ**

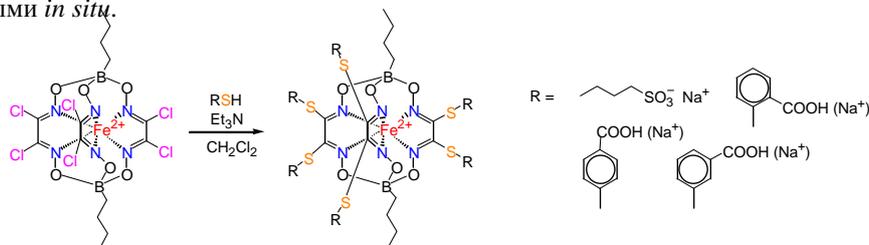
Зелинский Г.Е., Макаренко И.Г., Белов А.С., Волошин Я.З.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова  
Российской академии наук, Москва, Россия  
voloshin@ineos.ac.ru

Макробикалические трис-диоксиматы (клатрохелаты)  $d$ -металлов являются удобной молекулярной платформой для дизайна новых типов полифункциональных и политопных молекул. К настоящему времени известны различные подходы к химической модификации комплексов этого типа, использующие как апикальную, так и реберную функционализацию [1,2]. Нуклеофильное замещение

реакционноспособных атомов галогенов в хелатирующих  $\alpha$ -диоксиматных фрагментах клатрохелатных предшественников под действием тиолят-анионов является наиболее эффективным способом реберной функционализации их молекул, позволяющим получить макробициклические комплексы с заданными химическими, физико-химическими и физическими свойствами, в частности, соединения, растворимые в ДМСО, воде и биологических жидкостях для скрининга активности модифицированных клатрохелатов как потенциальных «топологических лекарств» [3].

Новые реберно-функционализированные макробициклические трис-диоксиматы железа(II) с терминальными ионо- и протоногенными группами (Схема) были получены взаимодействием *n*-бутилборатного гексахлорклатрохелатного предшественника с соответствующими тиолят-ионами, генерированными *in situ*.



Схема

Синтезированные комплексы охарактеризованы данными элементного анализа, ЭСП, ИК и мультядерной ЯМР-спектроскопии, а также ESI масс-спектрометрии. Все полученные соединения растворимы в ДМСО и воде, что позволяет изучить их активность как лекарственных кандидатов для терапии ряда вирусных и онкологических заболеваний.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 09-03-00540, 10-03-00613 и 10-03-00837) и РАН (программы ОХ-6, ОХ-7 и П-7).

1. Y.Z. Voloshin, N. A. Kostromina, R. Кгдmer. *Clathrochelates: synthesis, structure and properties*, Elsevier, Amsterdam, 2002.
2. Y.Z. Voloshin, O.A. Varzatskii, V.V. Novikov, N.G. Strizhakova, I.I. Vorontsov, A.V. Vologzhanina, K.A. Lyssenko, G.V. Romanenko, M.V. Fedin, V.I. Ovcharenko, Y.N. Bubnov. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010, 5401-5415 and references therein.
3. Y. Voloshin, O. Varzatskii, S. Shul'ga, V. Novikov, A. Belov, I. Makarenko, I. Dubey, D. Krivorotenko, V. Negrutka, K. Zhizhin, N. Kuznetsov, Y. Bubnov. *Proceed. 10<sup>th</sup> EUROBIC*, 2010, 29-38.

## ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ОТРАЖЕНИЯ ГИДРАТИРОВАННОГО $V_2O_3$ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Норицын С.И., Пайвин А.С., Хохряков А.А.

Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия  
9221717036@mail.ru

В максимальной степени обезвоженный стеклообразный  $V_2O_3$  обладает границей пропускания, расположенной вблизи 200нм. Подвергнутый гидратации  $V_2O_3$  поглощает свет практически во всей зоне запрещенной энергии. Методом электронной спектроскопии отражения (ЭСО) было рассмотрено влияние гидратации на спектральные свойства расплавленного  $V_2O_3$  до температур – 1500 К.

Структура стеклообразного  $V_2O_3$  состоит из слоистых фрагментов, в состав которых входят сочлененные между собой бороксольные кольца  $V_3O_6$  и треугольники  $VO_3$ , имеющие симметрию  $D_{3h}$ . Атмосферная влага деполимеризует борокислородную сетку  $V_2O_3$ , разрывая связи  $V^{III}-O-V^{III}$  (индекс III указывает на координационное число бора), что приводит к образованию структурных фрагментов типа:  $>VO^+$ ,  $>VOH^+$ ,  $>VOH_2^+$ . Было установлено, что оксогидрильные группы  $OH$  и  $OH_2$  образуют сильные  $H$ -связи с борокислородной матрицей расплава. По сути, вода создает примесные дефекты, как в стеклообразном, так и в расплавленном  $V_2O_3$ . Ответственность за формирование спектров отражения лежит на структурных фрагментах матрицы расплава, в состав которых входит катион бора, немостиновый атом кислорода и оксогидрильные группы  $OH$  и  $OH_2$ .

Так две полосы отражения на 247 и 260 нм отнесены к возбужденным состояниям в треугольниках  $(VO_2)O$  и в таких же треугольниках, но только входящих в состав бороксольных колец  $(V_3O_5)O$ , где  $O$  – вынесенный за скобки немостиновый кислород. В этих структурных единицах числа концевых заряженных кислородных анионов равны 1. В указанных системах единственным разрешенным переходом будет электронный переход  $A_1 \rightarrow B_2$  ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ), где последняя заполненная молекулярная орбиталь  $b_2$  в основном состоит из  $2p$ -орбиталей атомов кислорода, а оставшиеся свободными молекулярные орбитали относятся к разрыхляющим орбиталам типа  $\pi^*$ . Появление «мультиплетности»

в полосах отражения расплавленного  $V_2O_5$  вызвано флуктуирующими изменениями оптической плотности слоя расплава в УФ-области спектра из-за выделения пузырьков воды. Заметное влияние газовых пузырьков на спектры отражения в ИК области выявлено не было.

Включение в состав структурных единиц борного ангидрида оксигидрильных групп  $OH$  и  $OH_2$  приводит к образованию сильной водородной связи  $(VO_2)OH \cdots O$ . Электронные полосы отражения, связанные с такими группировками имеют гауссовскую форму и смещены в длинноволновую область по сравнению с полосами отражения  $(VO_2)O$ . Стоит отметить, что максимумы полос отражения группировок  $(VO_2)OH_2$  находятся за границей работы прибора и не доступны для регистрации. На спектрах при  $\lambda > 1400$  нм наблюдается только интенсивный край полосы отражения.

Методом ЭСО показано, что необожженный  $V_2O_5$  имеет три группы полос, которые относятся к возбужденным состояниям фрагментов  $(VO_2)O$ ,  $(VO_2)OH$ , и  $(VO_2)OH_2$ , входящих также и в состав боркосолевых колец.

Вакуумирование при  $T \sim 1223$  К со временем приводит к практически полной дегидратации расплавленного  $V_2O_5$ . Оставшиеся после вакуумирования  $V_2O_5$  полосы отражения во фрагментах с немолекулярным кислородом, по видимому, связаны с примесями содержащимися в исходном  $V_2O_5$ .

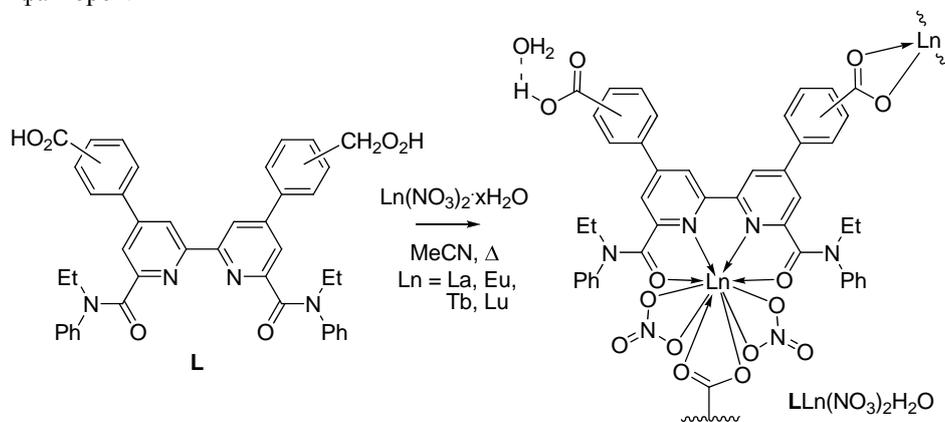
### СВЯЗЫВАНИЕ ИОНОВ F-ЭЛЕМЕНТОВ В КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ С НОВЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ПОЛИДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ 2,2'-БИПИРИДИЛА

Борисова Н.Е., Евдокимов Д.В., Иванов А.В.

Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

e-mail [Borisova.nataliya@gmail.com](mailto:Borisova.nataliya@gmail.com)

В рамках разработки нового осадительного метода фракционирования долгоживущих радионуклидов разработаны новые лиганды для получения гибридных металло-органических полимеров на основе ионов редкоземельных элементов (РЗЭ) или актиноидов и производных амидов 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты (**L**), отличающиеся положением карбоксилатной группы в периферийном бензольном заместителе (<sup>m</sup>**L** и <sup>p</sup>**L**). На основании расчетов методом DFT (PBE, TZ) было показано, что лиганды **L** предорганизованы для связывания ионов металлов в карбоксамидной псевдополости, а взаимная ориентация карбоксилатных групп может задавать строение полимерного материала за счет стерических факторов.



Взаимодействие синтезированных лигандов с ионами РЗЭ приводит к осаждению координационного полимера даже из сильно разбавленных растворов ( $2 \cdot 10^{-4}$  М для <sup>p</sup>**L**). Тип координации и строение полученных полимеров установлено на основании спектральных методов, а состав мономерного звена установлен на основании элементного анализа. Моделирование структуры мономерного звена методом DFT (PBE, cc-pvDZ) показало, что параметры связывания иона металла в амидной псевдополости лиганда аналогично таковому, найденному ранее в амидах 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты; межатомные расстояния для бидентатно-мостиковой карбоксилатной группы ( $Ln-O_2C$ ) соответствуют таковым для ацетатов ионов РЗЭ. Связывание второй карбоксилатной группы лиганда с еще одним ионом металла с последующим образованием объемной сети координационного полимера стерически затруднено, поэтому свободная карбоксилатная группа участвует в образовании водородных связей с молекулой воды, которая присутствует во всех синтезированных комплексах (<sup>p</sup>**LLn**( $NO_3$ )<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O).

Исследование выполнено в рамках научно-образовательного центра «Супрамолекулярная химия переходных и пост-переходных металлов – новые материалы и приложения» при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» и РФФИ 10-03-01163.

**ПРОЦЕССЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ, ЗАМЕЩЕНИЯ ЛИГАНДОВ, СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ И СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОСТЬ В СИСТЕМАХ МЕДЬ(II) — ГЛИЦИЛ-*L*-ГИСТИДИЛГЛИЦИН — *D/L*-ГИСТИДИН**

Серов Н.Ю., Штырлин В.Г., Гилязетдинов Э.М., Бухаров М.С., Ильин А.А., Зявкина Ю.И.  
Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского федерального университета, Казань, Россия  
Serov.Nikita@gmail.ru

Исследование взаимосвязи между строением, устойчивостью и реакционной способностью комплексных соединений меди(II) с аминокислотами и олигопептидами имеет жизненно важное значение для моделирования медьсодержащих белков и понимания биологического транспорта меди. Особую значимость в этом отношении приобретают гетеролигандные комплексы меди(II) с трипептидами и гистидином (HisH), входящим в состав активных центров многих металлоферментов. Подобные комплексы образуются в процессе транспорта меди в клетки, в частности, при использовании бис-*(L*-гистидинато)меди(II) в качестве единственного эффективного средства лечения тяжелой болезни Менкеса. Однако комплексообразование в системах медь(II) – трипептид – гистидин изучено крайне слабо.

В настоящей работе методами рН-метрии, СФ-метрии, ЯМ релаксации, ЭПР и остановленной струи с привлечением математического моделирования и квантово-химических расчетов исследованы термодинамика образования, кинетика реакций замещения лигандов, строение комплексов и стереоселективные эффекты в системах медь(II) – глицил-*L*-гистидилглицин (GHG·H) – *L/D*-гистидин в широком интервале рН (2-13) при 298 К на фоне 1 моль/л KNO<sub>3</sub>. В бинарных подсистемах Cu(II) – *L/D*-HisH и Cu(II) – GHG·H установлено образование соответственно 13 и 8 комплексных форм, строение которых предложено на основании сопоставления констант образования, спектральных параметров и результатов квантово-химических расчетов. В частности, подтверждены факты координации имидазольного атома азота в комплексах Cu(GHG)<sup>+</sup> и Cu(GHG·H<sub>1</sub>) и мостикового связывания имидазольного фрагмента в форме Cu<sub>4</sub>(GHG·H<sub>2</sub>)<sub>4</sub><sup>4+</sup>. В тройных системах впервые выявлены и охарактеризованы термодинамически, спектрально и структурно 5 комплексных форм: Cu(GHG·H)(HisH)<sup>2+</sup>, Cu(GHG)(HisH)<sup>+</sup>, Cu(GHG)(His), Cu(GHG·H<sub>1</sub>)(His)<sup>-</sup> и Cu(GHG·H<sub>2</sub>)(His)<sup>2-</sup>. Обнаружены стереоселективные эффекты в образовании трех последних комплексов с предпочтительным связыванием *D*-относительно *L*-гистидина, чему дана структурная интерпретация. Методом остановленной струи впервые определены кинетические параметры реакций замещения трипептидного лиганда из состава комплекса Cu(GHG·H<sub>2</sub>)<sup>-</sup> на *L*- или *D*-гистидин и выявлена стереоселективность этих реакций. Предложен механизм процессов замещения, включающий образование интермедиатов состава Cu(GHG·H<sub>1</sub>)(His)<sup>-</sup>.

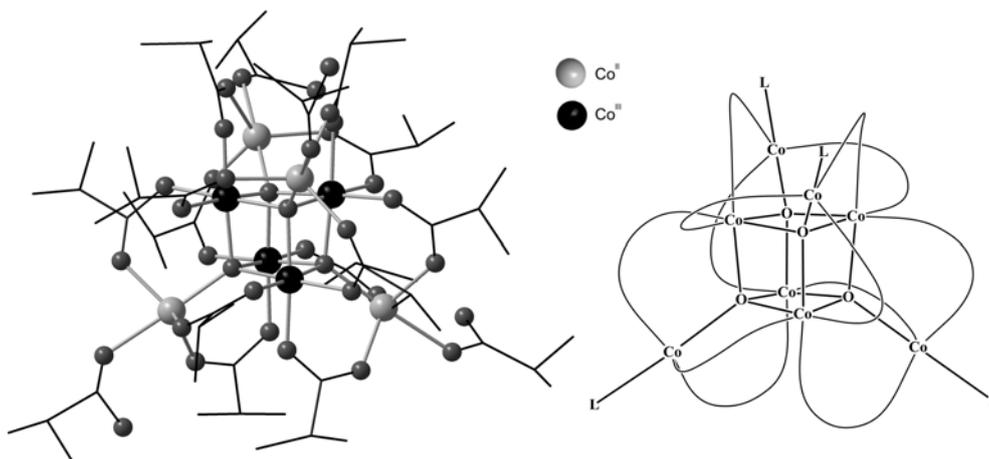
На основе сопоставления изученных в настоящей группе тройных систем с трипептидами (глицилглицилглицин, глицилглицил-*L*-тирозин, глицил-*L*-гистидилглицин) и *L/D*-гистидином рассмотрена природа стереоселективных эффектов в термодинамике гетеролигандного комплексообразования и кинетике реакций замещения с участием олигопептидов, депротонированных по пептидным атомам азота. Из анализа собственных и литературных данных выявлены основные факторы, определяющие стереоселективность комплексообразования в тройных системах медь(II) – трипептид – аминокислота.

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ИЗОБУТИРАТНОГО КОМПЛЕКСА КОБАЛЬТА С ОСТОВОМ**  
**{Co<sup>II</sup><sub>4</sub>Co<sup>III</sup><sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)<sub>4</sub>}<sup>12+</sup>**

Кузнецов В.А., Фишер А.И., Беляев А.Н.  
Санкт-Петербургский государственный технологический институт,  
Московский пр., 26, 190013, Санкт-Петербург, Россия  
andreasfischer@mail.ru

В докладе представлены синтез, данные рентгеноструктурного анализа (РСА) и свойства нового октаэдрного смешанновалентного карбоксилата кобальта состава [Co<sup>II</sup><sub>4</sub>Co<sup>III</sup><sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)<sub>4</sub>(μ-O<sub>2</sub>CP<sup>*i*</sup>)<sub>12</sub>(P<sup>*i*</sup>COOH)<sub>4</sub>] (**I**, P<sup>*i*</sup> = изопропил). Комплекс **I** кристаллизуется в тетрагональной сингонии, пр. гр. P4<sub>3</sub>2<sub>1</sub>2, *a* = *b* = 17.7445(13) Å, *c* = 27.013(2) Å, *V* = 8505.4(11) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, *R* (*I* > 2σ(*I*)) = 8.85 %.

Комплекс **I** был получен при взаимодействии изомасляной кислоты с продуктом окисления ацетата кобальта(II) озном.

Рисунок. Молекулярная структура комплекса **I** по данным РСА.

Сферами представлены атомы кобальта и кислорода. Справа – схема строения комплекса **I**, где дугами обозначены изобутиратные лиганды; L = Pr<sup>i</sup>COOH.

Согласно РСА, структура комплекса **I** включает в себя центральный кубановый фрагмент {Co<sup>III</sup><sub>4</sub>O<sub>4</sub>}, к атомам кислорода которого присоединены четыре иона Co<sup>2+</sup> (рис.). Таким образом, атомы кислорода выполняют функцию тетраденатно-мостиковых лигандов, формируя остов состава {Co<sup>II</sup><sub>4</sub>Co<sup>III</sup><sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)<sub>4</sub>}<sup>12+</sup>. Изобутиратные лиганды попарно соединяют ионы Co<sup>3+</sup> кубанового фрагмента с периферическими ионами Co<sup>2+</sup>. К последним дополнительно координированы молекулы изомаляной кислоты, завершая тригонально-бипирамидальное окружение этих ионов. В целом идеализированная симметрия комплекса (если проигнорировать терминальные лиганды L) описывается точечной группой *T*. В дополнение к данным РСА, валентная локализация комплекса **I** подтверждается также расчетами по методу валентности связей и данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

### ОКТАЯДЕРНЫЕ СМЕШАННОВАЛЕНТНЫЕ КАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА(II, III) С ОСТОВОМ ТИПА «ЭТАЖЕРКИ»

Кузнецов В.А., Фишер А.И., Беляев А.Н.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт,  
Московский пр., 26, 190013, Санкт-Петербург, Россия  
andreasfischer@mail.ru

Известно, что карбоксилаты кобальта обладают исключительной каталитической активностью в процессах жидкофазного окисления углеводородов. Однако активные интермедиаты промышленных каталитических систем все еще не выделены, а немногочисленные синтетические аналоги исследованы недостаточно. В частности, информация о смешанновалентных карбоксилатных комплексах кобальта(II, III) с металлсодержащим остовом типа «этажерки» крайне ограничена [1-3].

Нами получен и охарактеризован методом рентгеноструктурного анализа (РСА) ряд новых октаядерных смешанновалентных комплексов кобальта с таким остовом: [Co<sup>II</sup><sub>4</sub>Co<sup>III</sup><sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-OMe)<sub>4</sub>(μ-O<sub>2</sub>CR)<sub>6</sub>(RCOO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O·Solv. **I**: R = Et, **II**: R = Pr, **III**: R = Bu, Solv = 2H<sub>2</sub>O, **IV**: R = *n*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, Solv = 2MeOH.

Согласно РСА комплексы **I-IV** кристаллизуются в моноклинной сингонии, их кристаллографические данные и параметры уточнения структур представлены в табл.

Таблица. Данные РСА соединений **I-IV**

Комплекс	Пр. гр.	Параметры элементарной ячейки					Z	R (I > 2σ(I)), %
		a, Å	b, Å	c, Å	β, °	V, Å <sup>3</sup>		
<b>I</b>	Cc	17.373(4)	15.987(3)	20.544(4)	97.24(3)	5660(2)	4	2.9
<b>II</b>	C2/c	17.891(4)	16.283(3)	20.862(4)	94.599(4)	6058(2)	4	4.3
<b>III</b>	C2/c	21.529(4)	19.753(4)	17.291(4)	92.62(3)	7346(3)	4	5.3
<b>IV</b>	C2/c	21.667(3)	21.168(3)	17.380(2)	93.862(2)	7953(2)	4	7.3

Комплексы имеют одинаковые металлсодержащие остовы типа «этажерки»: остов содержит три кубановых фрагмента {Co<sub>4</sub>O<sub>4</sub>} с двумя общими гранями. Вокруг остова располагаются шесть

бидентатно-мостиковых карбоксилатных лигандов, образующих мотив двойной спирали. Молекулы всех комплексов обладают идеализированной точечной группой симметрии  $C_2$ .

На основании анализа результатов РСА сделан вывод, что все выделенные комплексы являются валентно-локализованными: в центральном кубановом фрагменте находятся атомы  $Co^{III}$ , на периферии –  $Co^{II}$ . Это подтверждается также расчетами по методу валентности связей и данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Координированные и сольватные молекулы воды участвуют в образовании трехмерной сети Н-связей. Четыре сольватные молекулы воды, находящиеся в составе комплексов **I-IV**, при помощи Н-связей образуют характерные восьмичленные псевдоциклы. Образование подобных псевдоциклов выявлено у всех известных карбоксилатов кобальта(II, III) с остовом типа «этажерки». Это позволяет сделать вывод, что супрамолекулярные ассоциаты  $\{[Co_8O_4(OMe)_4(O_2CR)_8(H_2O)_6] \cdot 4H_2O\}$  образуются уже в растворе, а псевдоциклы играют заметную роль в стабилизации октаэдрной структуры этих комплексов.

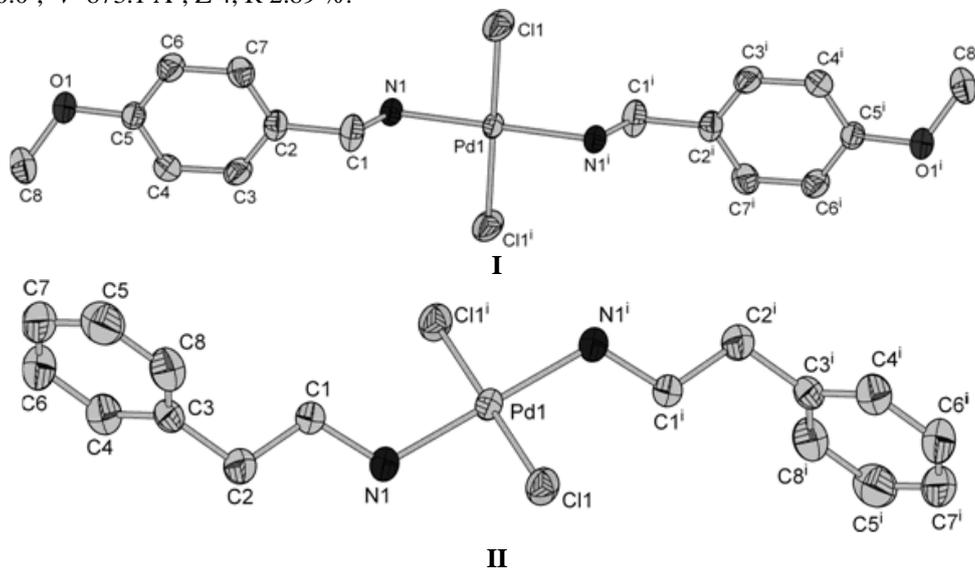
1. V.A. Grillo, Z. Sun, K. Folting et all. *Chem. Comm.*, 1996. **19**, 2233-2234.
2. J.K. Beattie, T.W. Hambley, J.A. Klepetko et all. *Polyhedron*, 1997. **16**, 2109-2112.
3. А.И. Фишер, Д.О. Рузанов, М.Ю. Горлов и др. *Коорд. хим.*, 2007. **33**, 803-808.

### СИНТЕЗ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ *транс*-[Pd(CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] **I** И *транс*-[Pd(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] **II**

Ерёмин А.В., Карпов М.В., Беляев А.Н.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт,  
Московский пр., 26, 190013, Санкт-Петербург, Россия  
ha9room@gmail.com

В докладе приведены синтез двух новых комплексов: *транс*-[Pd(CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (**I**) и *транс*-[Pd(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (**II**), а также данные их рентгеноструктурных исследований. В качестве лигандов использовались биологически-активные амины: производные бензиламина, аналоги которых, как известно, обладают свойствами антидепрессантов. Указанные лиганды взаимодействуют с  $K_2PdCl_4$  при кипячении в метаноле с образованием соединений **I** и **II**. Согласно РСА комплекс (**I**) кристаллизуются в триклинной сингонии с пр. гр.  $P\bar{1}$ ,  $a$  19.36,  $b$  7.91,  $c$  20.78 Å,  $\alpha$  98.8,  $\beta$  105.7,  $\gamma$  105.6°,  $V$  457.2 Å<sup>3</sup>,  $Z$  1,  $R$  2.48 %, (**II**) - в моноклинной сингонии с пр. гр.  $P2_1/c$ ,  $a$  17.94,  $b$  4.82,  $c$  10.25 Å,  $\alpha$  90.0,  $\beta$  101.1,  $\gamma$  90.0°,  $V$  873.1 Å<sup>3</sup>,  $Z$  4,  $R$  2.89 %.



Молекулярная структура комплексов **I** и **II** в формате термоэллипсоидов тепловых смещений с уровнем вероятности 40 %.

По данным РСА атомы палладия находятся в плоско-квадратном координационном окружении. Основные межатомные расстояния, Å: Pd–Cl 2.297 (**I**), 2.302 (**II**), Pd–N 2.041 (**I**), 2.053 (**II**). В кристаллической структуре комплексов **I** и **II** все молекулы связаны между собой с помощью слабых водородных связей N–H...Cl в непрерывные линейные цепи вдоль осей  $x$  (**I**) и  $y$  (**II**). Расстояния  $d(N \cdots Cl)$ , 3.551 Å (**I**), 3.429 Å (**II**).

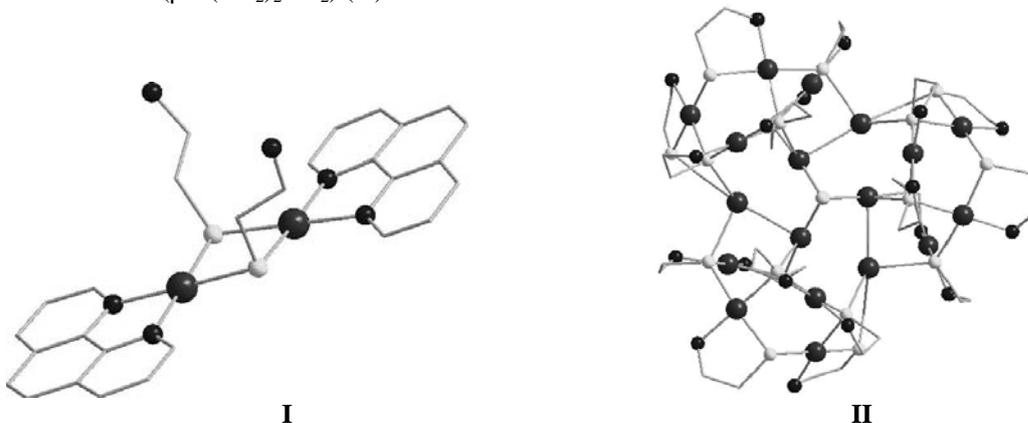
## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЦИС-ДИАМИНАТОВ ПАЛЛАДИЯ(II) С ДИСУЛЬФИДОМ 2-АМИНОЭТАНТИОЛА

Еремин А.В., Степанова М.А., Ваулина Д.Д., Беляев А.Н.  
Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия  
ha9room@gmail.com

В работе [1] было показано, что моноядерные соединения палладия(II) способны селективно катализировать процесс формирования дисульфидных связей в тиоаминокислотах. Реакция этого типа представляет интерес в связи с производством лекарственных препаратов, содержащих дисульфидные формы тиолов, а также возможными промежуточными формами катализатора.

В настоящем докладе представлено исследование взаимодействия цис-диаминатов палладия(II): Pd(phen)Cl<sub>2</sub> (phen – 1,10-фенантролин) и цис-Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> с дисульфидом 2-аминоэтантiola (цистеина, RSSR) – (S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Реакция Pd(phen)Cl<sub>2</sub> с RSSR приводит к образованию биядерного тиолатмостикового комплекса с остовом (phen)Pd(μ-SR)<sub>2</sub>Pd(phen)<sup>4+</sup> (I), реакция цис-Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> приводит к более глубокой деструкции, как комплекса палладия, так и координирующегося лиганда – RSSR: к восемнадцатиядерному комплексу палладия, содержащему, как мостиковые атомы серы (μ<sub>3</sub>-S), так и мостиковые молекулы 2-аминоэтантiola (μ-S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>) (II).



I II  
Молекулярные структуры комплексов I и II по данным РСА.  
Сферами представлены атомы палладия, серы и азота.

По данным РСА комплекс I кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой Cc (a 24.5168(14), b 13.0896(7), c 22.6364(13) Å, β 104.1720(10)°, V 7043.27 Å<sup>3</sup>, Z 4, R 3.06%), комплекс II – в тригональной сингонии с пространственной группой R3 (a 17.6957(18) b 17.6957(18) c 31.843(3) Å, γ 120°, V 8635.35 Å<sup>3</sup>, Z 1, R 9.3%)

1. А.В. Ерёмин, В.Г. Антонов, Н.С. Панина, А.Н. Беляев, С.А. Симанова. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*, 2009, **LIII**, 135-140.

## СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ТРИФТОРАЦЕТАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ГЛУТАТИОНА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

Ваулина Д.Д., Еремин А.В., Кочура Д.М., Беляев А.Н.  
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Санкт-Петербург, Россия  
anbelyaev@gmail.com

Соединения на основе карбоксилатов меди в настоящее время активно исследуются в связи с интересом к созданию модельных комплексов медь-содержащих ферментов, таких, как допамин гидроксилаза, отвечающих за синтез эpineфрина [1], и в связи с их магнитными и каталитическими свойствами [2].

В настоящей работе приведены синтезы и данные рентгеноструктурного анализа (РСА), ИК-спектроскопии новых моноядерного [Cu(phen)<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>COO)](CF<sub>3</sub>COO) · CF<sub>3</sub>COOH (I) (phen – 1,10-фенантролин) и полимерного катено-[Cu(phen)(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]<sub>∞</sub> (II) комплексов меди(II) с трифторацетатными лигандами и их сравнительная каталитическая активность в реакции окисления тиолатных групп трипептида глутатиона (γ-глутамилцистеинилглицин, GSH) пероксидом водорода.

Комплексы I и II были синтезированы взаимодействием, соответственно, Cu(phen)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и Cu(phen)Cl<sub>2</sub> с CF<sub>3</sub>COOAg в водном растворе CF<sub>3</sub>COOH (pH ~3). По данным РСА комплекс I кристаллизуется в

моноклинной сингонии с пр. гр. P2 1/c (a 9.05, b 15.45, c 22.28 Å, β 95.31°, V 3100.5 Å<sup>3</sup>, Z 4, R 9.82%), комплекс II - в моноклинной сингонии с пр. гр. C 2/c (a 19.38, b 11.36, c 7.68 Å, β 104.46°, V 1638.3 Å<sup>3</sup>, Z 4, R 3.71%). В комплексе I атомы меди находятся в искаженном тригонально-бипирамидальном окружении, образованном четырьмя атомами азота со средним расстоянием (Cu-N 2.044 Å) и атомом кислорода (Cu-O 2.060 Å). Дополнительная устойчивость комплекса создается за счет образования стековых взаимодействий между фенантролиновыми кольцами соседних молекул, межплоскостное расстояние для которых составляет 3,662 Å. В комплексе II атомы меди находятся в октаэдрическом окружении четырех атомов кислорода, два из которых находятся в плоскости перпендикулярной плоскости фенантролинового кольца (Cu-O 2.446 Å), а остальные два в одной плоскости с ним (Cu-O 1.998 Å, Cu-N 2.028 Å). Также отмечено образование стековых взаимодействий между фенантролиновыми кольцами соседних молекул, межплоскостное расстояние которых составляет 3.581 Å. В кристаллической структуре данного комплекса присутствует широкая сеть водородных связей. Относительную каталитическую активность комплексов I, II, Cu(phen)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> и CuCl<sub>2</sub> определяли по скорости накопления гексапептида GSSG, определяемого методом ВЭЖХ при сопоставлении с *цис*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], активность которого принимали за условный ноль. Относительная каталитическая эффективность комплексов увеличивается в ряду: Cu(phen)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> (63%) < I (74%) ≈ CuCl<sub>2</sub> (75%) < II (88%).

1. K.M. Dokken, J.G. Parsons, J. McClure, J.L. Gardea-Torresday. *Inorg.Chim.Acta*, 2009, **362**, 395 - 401.
2. J. Boonmak, S. Youngme, C. Chotkhun, et al. *Inorg. Chem. Comm.*, 2008, **11**, 1231-1235.

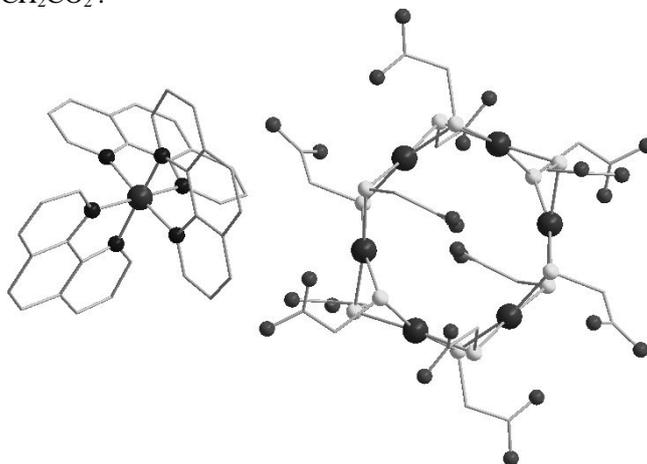
### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ С ТИОГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТОЙ

Степанова М.А., Еремин А.В., Беляев А.Н.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия, ha9room@gmail.com

Известно, что тиогликолевая кислота (tga, HSCH<sub>2</sub>COOH) может быть использована для точного спектрофотометрического определения палладия в водных растворах, вплоть до 1 ppm, и образующиеся при этом желтые комплексы обладают достаточно высокой устойчивостью [1].

В докладе приведены результаты взаимодействия между фенантролиновым комплексом палладия Pd(phen)Cl<sub>2</sub> (phen – 1,10-фенантролин) и tga в водно-метанольном растворе, подкисленном HCl. В соответствии с данными рентгеноструктурного анализа (РСА) процесс протекает с образованием интенсивно окрашенного комплекса [Pd(phen)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>[Pd<sub>6</sub>(μ-SCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H)<sub>10</sub>(μ-SCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> · 4H<sub>2</sub>O, содержащего в анионной части десять мостиковых протонированных молекул μ-SCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H и двух – депротонированных μ-SCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>.



Молекулярная структура комплекса по данным РСА.  
Сферами представлены атомы палладия, серы и азота.

По данным РСА комплекс кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой C 2/c (a 26.457(3) b 13.3012(16) c 25.567(3) Å, β 103.373(2)°, V 8753.32 Å<sup>3</sup>, Z 4, R 7.3%). Атомы палладия во фрагменте [Pd<sub>6</sub>(μ-SCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H)<sub>10</sub>(μ-SCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> лежат практически в одной плоскости, образуя centrosymmetric шестичленную структуру, типа «гребного колеса» (paddle-wheel) [2]. Основные усредненные межатомные расстояния, Å: Pd – S (μ-S-tga) 2.348, Pd – N 2.011, Pd...Pd 3.172. В кристаллической структуре присутствует широкая сеть водородных связей между кристаллизационными молекулами воды и карбоксилатными группами мостиковых лигандов μ-tga.

1. A. Diamantatos. *Analytica Chimica Acta*, 1972, **61**, 233-237.
2. I. Schneider, M. Hörner, R. N. Olendzki and J. Strähle. *Acta Cryst.*, 1993, **C49**, 2091-2093.

## ЯМР ИССЛЕДОВАНИЕ СПИНОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В АМИНОКИСЛОТНЫХ $\mu_3$ -ОХО КЛАСТЕРАХ ЖЕЛЕЗА (III)

Трачевский В.В.<sup>1</sup>, Мельник А.К.<sup>2</sup>, Роженко А.Б.<sup>1</sup>, Лазареску А.Г.<sup>3</sup>, Туртэ К.И.<sup>3</sup>

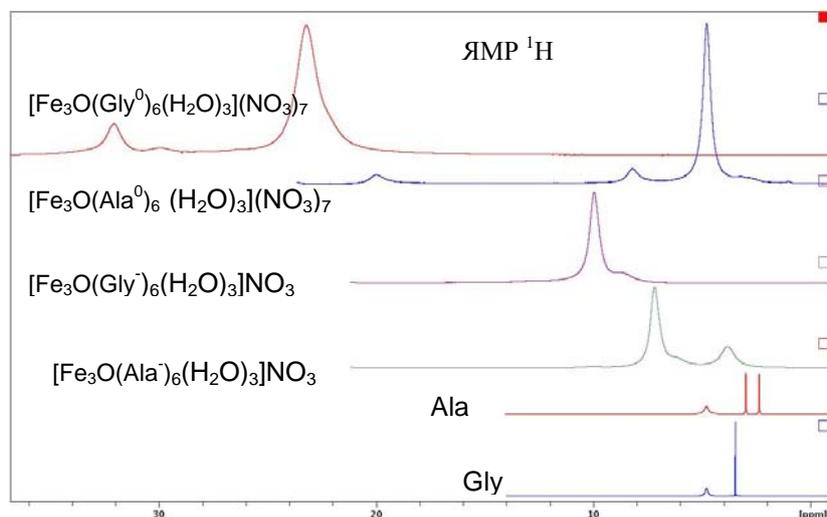
<sup>1</sup>Технический центр Национальной Академии Наук Украины, Киев, Украина

<sup>2</sup>Институт Сорбции и Проблем Эндозкологии Национальной Академии Наук Украины, Киев, Украина

<sup>3</sup>Институт Химии Академии Наук Молдовы, Кишинэу, Молдова

e-mail: [analazarescu@yahoo.com](mailto:analazarescu@yahoo.com)

Актуальной является разработка принципов дизайна полиспиновых комплексов на основе соединений переходных металлов. Синтез молекулярных магнетиков с заданными характеристиками можно осуществить, используя методический арсенал химии координационных соединений: меняя условия среды формирования можно выделять соединения с неизменным донорным окружением ионов металлов, но существенно отличающимися магнитными свойствами. Это открывает перспективы проведения систематических исследований и выявления структурно-магнитных корреляций. Для управляемого воздействия на структуру конечного твердофазного продукта полезной является информация о строении молекулярных предшественников. Изучены особенности ЯМР спектров на примере полиядерных полиспиновых обменно-связанных координационных соединений железа(III) с аминокислотами, для которых характерной особенностью является возможность реализации лигандов в цвиттер-ионной и анионной форме. Переход



такого рода соединений из одной конформации в другую сопровождается изменением характера пара-магнитного сдвига и уширения сигналов, что определяется особенностями электронно-ядерных взаимодействий между неспаренными электронами и резонирующими ядрами. В результате изучения ЯМР (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>14</sup>N) и ЭПР спектров, а также квантово-механического моделирования электронного строения комплексов состава [Fe<sub>3</sub>OL<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>7</sub> [1] и [Fe<sub>3</sub>OL<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]NO<sub>3</sub> [2] (L=

глицин, аланин), наблюдаемые изменения спектральных характеристик (рисунок) были объяснены спиновым равновесием  $S_{15/2} \rightarrow S_{9/2} \leftrightarrow S_{3/2}$ , управляемым преобразованием лигандов L в координационной сфере от молекулярной (цвиттер-ионной) к ионной форме.

1. К.И.Туртэ, А.Г.Лазареску, Ю.А.Симонов и др. Координац. химия, 1996, **22**, 45-53.
2. К.И.Туртэ, А.Г.Лазареску, И.В. Дранка и др. Координац. химия, 1998, **24**, 102-107.

## СТРОЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВОЙНОЙ КОМПЛЕКСНОЙ СОЛИ [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]<sub>2</sub>[AuCl<sub>4</sub>]Cl<sub>5</sub>·4H<sub>2</sub>O

Семитут Е.Ю.<sup>1</sup>, Плюснин П.Е.<sup>1,2</sup>, Шубин Ю.В.<sup>1,2</sup>, Байдина И.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

semitut@niic.nsc.ru

В последние годы большое внимание уделяется нейтрализации выхлопных газов автомобилей, в частности, окислению СО и углеводородов. Известно, что платиновые катализаторы активны при окислении углеводородов, а наноразмерные частицы золота, нанесенные на оксиды металлов, активно окисляют СО при низких температурах. По сравнению с монометаллическими катализаторами, композиции, содержащие биметаллические частицы Pt-Au, за счет синергетического эффекта позволяют существенно увеличить активность и стабильность катализаторов.

Перспективным подходом для получения наноразмерных биметаллических систем является термолиз двойных комплексных солей (ДКС) в восстановительной или инертной атмосфере. Так, восстановление нанесенных на оксидные носители ДКС, содержащих в своем составе Pt и Au, , позволяет получить

мелкодисперсные биметаллические порошки в системе Pt-Au. Размер и состав получаемых частиц твердых растворов можно регулировать варьируя параметры термоллиза (атмосфера, скорость нагрева, конечная температура термоллиза и длительность отжига).

Синтезирована и исследована методами РСА, РФА, ИК-спектроскопии, элементного и термического анализа новая ДКС состава  $[Pt(NH_3)_5Cl]_2[AuCl_4]Cl_5 \cdot 4H_2O$ . Соединение кристаллизуется в тетрагональной сингонии. Кристаллографические данные:  $a=13,7267(4)$ ,  $b=13,7267(4)$ ,  $c=7,4293(4)$  Å,  $V=1399,85(9)$  Å<sup>3</sup>, пр. гр.:  $P4(2)/m$ ,  $Z=2$ ,  $R=0,0182$ .

Изучены процессы термоллиза синтезированной ДКС в инертной, восстановительной и окислительной атмосферах. Методом синхронного термического анализа установлено, что основными газообразными продуктами термоллиза в инертной атмосфере являются  $N_2$ ,  $NH_3$ ,  $HCl$  и  $Cl_2$ . На основании полученных данных предложена схема разложения ДКС. Установлены закономерности влияния условий проведения термоллиза ДКС на фазовый состав и размер биметаллических частиц - продуктов термоллиза. Показано, что конечными продуктами термоллиза в различных газовых атмосферах, как правило, являются двухфазные металлические системы твердых растворов различного состава.

Отработана методика нанесения  $[Pt(NH_3)_5Cl]_2[AuCl_4]Cl_5 \cdot 4H_2O$  на различные оксидные носители ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CeO_2$ ), позволяющая получать при дальнейшей термической обработке биметаллические каталитические композиции.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 11-03-00668 и Государственного контракта № П960 Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 г.*

### ЗАВИСИМОСТЬ ИНТЕНСИВНОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КАРБОКСИЛАТОВ ЛАНТАНОИДОВ ОТ ПРИРОДЫ ЛИГАНДА

Колоколов Ф.А., Колечко Д.В., Офлиди А.И., Панюшкин В.Т.  
Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия  
*kolokolov@chem.kubsu.ru*

Наиболее важной характеристикой, которая позволяет рекомендовать к применению химическое соединение как люминофор, является высокая интенсивность его фотолюминесценции. Нами на основании общепринятого механизма люминесценции комплексов лантаноидов с органическими лигандами [1] и анализа люминесцентных свойств серии карбоксилатов лантаноидов установлены основные требования для эффективной люминесценции комплексов лантаноидов:

1. Лиганд должен иметь в своем составе хромофор с высоким коэффициентом экстинкции в электронных спектрах поглощения.
2. Для молекулы лиганда должна быть высокая вероятность перехода из возбужденного сиглетного состояния в триплетное.
3. Энергия триплетного уровня лиганда должна быть незначительно выше, чем излучающий уровень лантаноида.
4. Необходимо чтобы при координации лигандов с ионами лантаноидов образовался жесткий узел с как можно меньшим расстоянием между донорными атомами лиганда и ионом лантаноида.

Указанным выше требованиям удовлетворяют, как лиганды, ароматические карбоновые кислоты, поэтому большинство работ по люминесцирующим карбоксилатам лантаноидов посвящено комплексам с простейшими ароматическими карбоновыми кислотами: бензойная, пиридинкарбоновая, пиридиндикарбоновая, фталевая и пр. кислоты. Использование лигандов, имеющих слишком длинную цепь сопряжения, нецелесообразно, так как в этом случае происходит снижение энергии триплетного уровня. При увеличении числа метильных мостиков между ароматической системой лиганда и координированной с ионом лантаноида карбоксильной группой интенсивность люминесценции многократно снижается, что связано с увеличением расстояния между поглощающим энергию возбуждения хромофором и орбиталями иона лантаноида и снижением их взаимодействия. Введение в молекулы комплексных соединений нейтральных и органических лигандов - 2,2'-дипиридила и о-фенантролина, способных к координации, как правило, приводит к увеличению интенсивности люминесценции, что можно объяснить триплет-триплетным межмолекулярным переносом энергии с основного лиганда на молекулу ароматического диимина и передачей энергии иону лантаноида через гетероатомы азота, а не через карбоксильную группу.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №09-03-00595-а), Минобрнауки (проект РНП 2.1.1.2371) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (госконтракты № П1292, № 16.740.11.0333)

1. М.А. Каткова, А.Г. Витухновский, М.Н. Бочкарев. *Успехи химии*, 2005. **74**, 1193-1215.

## СТРОЕНИЕ ТРЕХЪЯДЕРНОГО ОКСОЦЕНТРИРОВАННОГО ТРИФТОРАЦЕТАТНОГО КОМПЛЕКСА КОБАЛЬТА(III)

Фишер А.И., Беляев А.Н.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт,  
Московский пр., 26, 190013, Санкт-Петербург, Россия  
andreasfischer@mail.ru

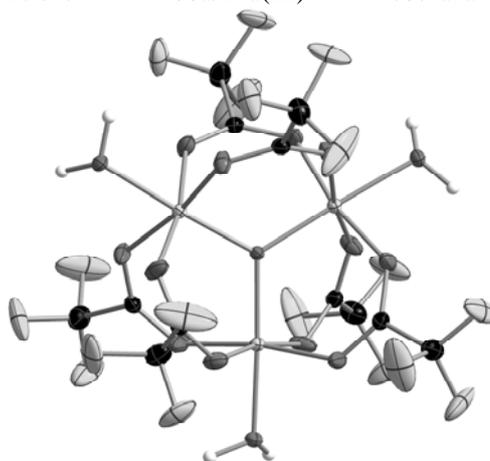
В работах [1, 2] была установлена уникальная активность трифторацетата кобальта(III) как катализатора окисления кислородом в трифторуксусной кислоте даже таких инертных субстратов, какими являются метан и другие низшие алканы. Однако в литературе отсутствуют структурные данные для этого соединения.

В настоящей работе синтезирован и охарактеризован с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА) новый трехъядерный трифторацетатный комплекс кобальта(III) состава  $[\text{Co}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (I).

Соединение I является продуктом взаимодействия трифторуксусной кислоты с полученным нами ранее трехъядерным ацетатным комплексом кобальта(III)  $[\text{Co}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$  [3].

Согласно РСА комплекс I кристаллизуется в гексагональной сингонии, пр. гр.  $R\bar{6}_3/m$ ,  $a = b = 9.7637(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 19.0928(10) \text{ \AA}$ ,  $V = 1576.26(14) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $R(I > 2\sigma(I)) = 2.82 \%$ .

Кристаллическая структура I состоит из трехъядерных  $\mu_3$ -оксоцентрированных комплексных катионов (рис.), нитратных анионов и сольватных молекул воды. Все эти частицы с помощью водородных связей объединены в непрерывные слои, параллельные плоскости (001). Молекулярная структура комплексного катиона типична для известных оксоцентрированных карбоксилатов металлов  $[\text{M}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CR})_6(\text{L})_3]^{n+}$ . Основные усредненные межатомные расстояния,  $\text{ \AA}$ :  $\text{Co} \cdots \text{Co}$  3.2138(5),  $\text{Co}-\text{O}(\mu_3\text{-O})$  1.8555(3),  $\text{Co}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$  1.9514(17),  $\text{Co}-\text{O}(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)$  1.8828(14). Атомы фтора карбоксилатных лигандов испытывают сильные тепловые колебания и были разделены на две позиции с заселенностями 0.5/0.5.



1. M.N. Vargaftik, I.P. Stolarov, I.I. Moiseev *Chem. Comm.*, 1990. 1049-1050.
2. I.P. Stolarov, M.N. Vargaftik, D.I. Shishkin, I.I. Moiseev *Chem. Comm.*, 1991. 938-939.
3. А.И. Фишер, Д.О. Рузанов, Н.С. Панина и др. *ЖОХ*, 2008. **78**, 1770-1776.

## СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ (II) С 3-АМИНО-4,6-ДИМЕТИЛТИЕНО[2,3-b]-ПИРИДИН-2-КАРБОКСАМИДОМ

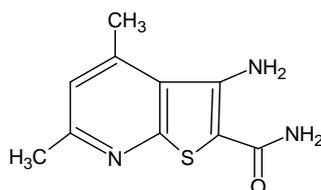
Пушкарёва Г.А.<sup>1</sup>, Буков Н.Н.<sup>1</sup>, Панюшкин В.Т.<sup>1</sup>, Костенко Е.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

<sup>2</sup>Кубанский государственный аграрный университет, Краснодар, Россия  
PyshkarevaGA@mail.ru

Интерес к комплексам переходных металлов с тиено[2,3-b]-пиридинами обусловлен тем, что они могут проявлять биологическую активность, так как сами тиенопиридины проявляют иммуномодулирующее, противовоспалительное, противовирусное, анальгетическое, антиаллергическое, рострегулирующее действия.

Нами был синтезирован комплекс меди(II) с 3-амино-4,6-диметилтиено[2,3-b]-пиридин-2-карбоксамидом(L):



Синтез проводили двумя методами: химическим и электрохимическим. Химический метод проводили при кипячении с обратным холодильником спиртового раствора содержащего лиганд и хлорид меди(II) в соотношении (1:1). Полученное вещество представляет кристаллическое вещество темно-коричневого

цвета. Согласно данным элементного анализа установлен состав комплексного соединения, который отвечает формуле  $\text{CuLCl}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

Электрохимический синтез координационного соединения осуществляли в метанольном растворе лиганда по методике растворяемого анода в двухэлектродной ячейке при непрерывном перемешивании. В ходе синтеза образовался осадок темно-коричневого цвета. Состав и ИК-спектры химически и электрохимически полученных соединений одинаковы.

По данным ИК-спектров лиганда и комплексного соединения можно предположить, что координация лиганда с ионом меди(II) осуществляется через атом азота амидной группы и атом кислорода карбоксильной группы с образованием устойчивого шестичленного хелатного металлоцикла.

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

Степанец Д.О., Колоколов Ф.А., Буков Н.Н.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия,  
Dina\_han@mail.ru

Как известно [1], комплексные соединения 8-оксихинолина используются в качестве светоизлучающего и эмиссионного материала в электролюминесцентных устройствах. Введение различных заместителей в молекулу 8-оксихинолина будет приводить к изменению люминесцентных свойств синтезированных комплексов, а также их физико-химических свойств ( $T_{\text{пл}}$ ,  $T_{\text{возг}}$ , растворимость).

В связи с этим целью нашей работы было получение и изучение люминесцентных свойств комплексных соединений двух производных 8-оксихинолина: 5-[(4-метилфенил)сульфонил]метил}8-оксихинолина и 5-[(диметиламино)метил]8-оксихинолина с европием, тербием, гадолинием и эрбием.

Синтез проводили по найденным в литературе методикам синтеза 8-оксихинолилатов лантаноидов [2]: взаимодействием водных растворов лиганда и нитрата металла в соотношении 3:1. Образовавшийся осадок отстаивался в течение 2 дней, затем отфильтровывался и промывался 0,1 М раствором гидроксида натрия и водой. Согласно элементному анализу комплексные соединения отвечают следующему составу:  $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0-2$ ).

На основании анализа полос поглощения в ИК области для полученных комплексных соединений можно предположить, что координация происходит по атомам азота и кислорода, аналогично комплексному соединению алюминия с оксихинолином [3].

Следующим этапом работы было изучение фотолюминесцентных свойств полученных соединений.

Триплетный уровень лигандов определяли по спектрам фосфоресценции комплексных соединений гадолиния, так как для иона  $\text{Gd}^{3+}$  ближайший возбужденный терм лежит в УФ области и поэтому спектр фосфоресценции связан с переходом молекулы лиганда из возбужденного триплетного уровня в основной синглетный.

Установлено, что триплетный уровень исследуемых лигандов лежит ниже излучающих уровней  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ , поэтому эффективной передачи энергии возбуждения на ион лантаноида не будет происходить и комплексные соединения с ионами лантаноидов имеющих излучающие уровни в видимой области люминесцировать не будут. Это подтверждено экспериментальными данными по измерению спектров люминесценции полученных комплексов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ . Для комплексного соединения с эрбием при возбуждении аргоновым лазером при 457 нм наблюдается люминесценция с максимумом при 1533 нм.

1. R.J. Curry, W.P. Gillin. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2001, 5, 481 - 486
2. F. Artizzu, P. Deplano, L. Marchio etc.all. *Inorganic Chemistry*, 2005, 44, 840 - 842.
3. Mishra, P.K. Nayak, N. Periasamy. *Tetrahedron Letters*, 2004, 45, 6265 - 6268.

## АНОДНЫЙ СИНТЕЗ НОВЫХ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЕРБИЯ С 4-ТРЕТБУТИЛБЕНЗОЙНОЙ И 3-МЕТИЛСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТАМИ

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

Кубанский государственный университет, Россия, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149,  
e-mail: oflidi@mail.ru

В настоящее время все более востребованными становятся новые координационные соединения лантаноидов с органическими лигандами, т.к. они находят широкое применение в науке и технике в качестве электролюминесцентных материалов. Тем не менее, классические методы синтеза не всегда способны удовлетворить требованиям, предъявляемым к получаемым продуктам – при синтезе возможно

образование гидратированных координационных соединений, молекулы воды в которых способны тушить люминесценцию. Для решения этой проблемы нам был использован электрохимический анодный синтез в неводных средах.

Для электрохимического синтеза безводных люминесцирующих координационных соединений лантаноидов в качестве лигандов нами были выбраны 4-третбутилбензойная и 3-метилсалициловая кислоты, т.к. данные лиганды способны образовывать с тербием устойчивые соединения с высоким выходом люминесценции.

Электрохимический анодный синтез безводных комплексных соединений тербия(III) проводили в двухэлектродной ячейке с платиновым катодом и тербиевым анодом. Процессы осуществляли в течение 2 - 3 ч. при 25°C и непрерывном продувании инертного газа (аргона) в безводных ацетонитрильных растворах используемых лигандов. Сила тока в ходе синтезов составляла 15 - 25 мА, напряжение 7 В.

После окончания электрохимического синтеза, полученные соединения выделяли, очищали от избытка лиганда и фонового электролита, а затем сушили в течении одного часа при температуре 30-50°C в вакуумной печи.

Согласно данным ИК спектроскопии, координация металла происходит по карбоксильной группе, т.к. наблюдается исчезновение полосы поглощения валентного колебания C=O связи в области 1650-1700 см<sup>-1</sup> и появление полос поглощения, соответствующих валентным ассиметричному и симметричному колебанию ионизированной карбоксильной группы в области 1520-1620 см<sup>-1</sup> и 1420-1380 см<sup>-1</sup> соответственно.

По данным термогравиметрии область термостабильности полученных соединений лежит в области до 350-400°C. По данным спектров люминесценции все комплексные соединения тербия(III), интенсивно люминесцируют при комнатной температуре и имеют полосы испускания при 20920, 18315, 17000, 16000 см<sup>-1</sup>. При этом отсутствует фосфоресценция органического лиганда, что может говорить о хорошем перераспределении энергии на ион Tb<sup>3+</sup>.

Таким образом, применение метода электрохимического анодного синтеза упрощает получение безводных, термостабильных, люминесцирующих комплексов лантаноидов и позволяет получать новые соединения с заданными свойствами.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №09-03-00595-а) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (госконтракт № 16.740.11.0333).*

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ Co<sup>2+</sup> и Ni<sup>2+</sup> В ЛЕНГМЮРОВСКИХ СЛОЯХ ДИФИЛЬНЫХ β-ДИКЕТОНОВ

Репина И.Н., Соколов М.Е.

*Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия  
arhiiren@inbox.ru*

Координационные соединения производных β-дикетонов с различными ионами d- и f-элементов известны достаточно давно [1], однако постоянно расширяющаяся база органических соединений на основе β-дикетонов требует изучения их координационных свойств, а также свойств образующихся комплексных соединений, так как подобные исследования расширяют сферу их возможного применения. Ранее нами было показано [2], что получение лигандов на основе β-дикетонов, имеющих в боковых цепях алкильные заместители с длиной цепи более 10 атомов углерода представляет практический интерес, так как такие соединения имеют дифильную природу и способны образовывать на границе раздела водной и газовой фаз лангмюровские слои. Подобные слои, перенесенные по технологии Ленгмюра-Блоджетт на твердые подложки координационными группами наружу (x-тип) представляют собой поверхности, способные связывать при определенных условиях ионы металлов. Это позволяет применять подобные пленки в различных целях: создавать в зависимости от применяемого иона металла тонкопленочные (однослойные и многослойные) каталитические, оптические и светоизлучающие системы.

В качестве металлов - комплексообразователей были выбраны двухвалентные кобальт и никель. Процесс комплексообразования был исследован как в растворе, так и в лангмюровском монослое. И как выяснилось, они имеют существенные различия. Так было показано, что в растворе процесс комплексообразования сильно осложнен стерическими факторами, обусловленными наличием в молекуле длинного алкильного радикала, заворачивающегося вокруг дикетонатного фрагмента и тем самым лимитируя процесс комплексообразования. Комплексообразование в лангмюровской пленке, как можно было бы ожидать, не было бы осложнено данным фактором. Однако и здесь комплексообразование проходит не в полной мере. Для изучения процессов комплексообразования в лангмюровских пленках были получены и исследованы изотермы сжатия монослоев, полученных

лигандов, на поверхности водной субфазы и водных растворов хлоридов кобальта и никеля. При этом варьировалось как значение рН растворов, так и концентрация солей в них. Основные параметры, получаемые на основе изотерм сжатия монослоя, отвечающие изменениям в процессе комплексообразования были:  $A_0$  – площадь приходящаяся на молекулу в конденсированном состоянии и  $p_k$  – давление, отвечающее разрушению конденсированного монослоя. Так были выявлены оптимальные параметры комплексообразования кобальта (рН = 7,  $C(\text{CoCl}_2) = 0,01\text{M}$ ) и никеля (рН = 5,5,  $C(\text{NiCl}_2) = 0,01\text{M}$ ). При этом процесс комплексообразования с никелем идет хуже, чем с кобальтом, по-видимому, вследствие недостаточной при данном рН енолизации в-дикетонатного фрагмента.

1. А.Д. Гарновский, И.С. Васильченко, Д.А. Гарновский. Современные аспекты синтеза металлокомплексов. Основные лиганды и методы. Ростов-на-Дону: ЛаПО. 2000. 355с.
2. М.Е Соколов, И.Н Архипова, Ф.А. Колоколов и др. // Журнал общей химии. 2010. Т. 80. Вып. 7. С. 257-260.; Sokolov M.E., Arhipova I.N., Kolokolov F.A. and others. // J. General Chem. 2010. V. 80. № 7. P. 257-260.

### КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНОИДОВ С N-МЕТИЛАНТРАНИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Мутузова М.Х.<sup>1</sup>, Шамсутдинова М.Х.<sup>1</sup>, Колоколов Ф.А.<sup>2</sup>, Панюшкин В.Т.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Чеченский государственный университет, Грозный, Россия

<sup>2</sup>Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия  
fed\_1@mail.ru

Как известно из литературных данных [1], комплексные соединения европия(III) и тербия(III) с N-замещенными антраниловыми кислотами эффективно люминесцируют в видимой области. Варьируя заместитель можно менять энергию триплетного уровня лиганда, тем самым увеличивая или уменьшая квантовую эффективность люминесценции комплекса лантаноида. Также введение различных заместителей будет приводить к изменению растворимости, термической устойчивости и пленкообразующих свойств комплексов, что играет важную роль при изготовлении электролюминесцентных устройств.

Нами были получены комплексные соединения N-метилантраниловой кислоты (HL) с ионами  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ . Синтез комплексов проводили по стандартной методике взаимодействием водно-спиртового раствора кислоты, нейтрализованного КОН, с водно-спиртовым раствором  $\text{LnCl}_3$ . Полученный осадок отфильтровывали, промывали несколько раз водой и высушивали на воздухе. Состав полученных соединений отвечает общей формуле  $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где (n=1-3).

Для определения способа координации метилантраниловой кислоты с ионами лантаноидов комплексы были исследованы методом ИК спектроскопии. В ИК спектрах комплексных соединений наблюдается исчезновение полос поглощения неионизированной и появление полос поглощения ионизированной карбоксильной группы  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  и  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  при 1615 и 1397  $\text{cm}^{-1}$  соответственно. Это говорит о бидентатной координации карбоксильной группы с ионами лантаноидов, так как  $\Delta\nu(\text{COO}^-)=218 \text{ cm}^{-1}$  [2]. Существенного смещения характеристических полос поглощения вторичной аминогруппы в спектрах комплексов не происходит, что говорит о неучастии атома азота в координации.

Из спектра фосфоресценции комплекса гадолиния был определен триплетный уровень анионной формы метилантраниловой кислоты, который равен 22800  $\text{cm}^{-1}$ . Как известно [3], для интенсивной люминесценции комплексных соединений лантаноидов необходимо чтобы разница между триплетным уровнем лиганда и излучающим уровнем лантаноида была в диапазоне 1800-3500  $\text{cm}^{-1}$ . Этому условию удовлетворяет комплексное соединение тербия, что и было подтверждено экспериментальными данными. Для остальных комплексов наблюдается только люминесценция органического лиганда, что говорит о неэффективной передаче энергии с триплетного уровня лиганда на излучающие уровни соответствующих ионов лантаноидов.

2. М.А. Каткова, А.Г. Витухновский, М.Н. Бочкарев. *Успехи химии*, 2005. **74**, 1193-1215.
3. К. Накамото. *Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений*. М., 1991.
4. Latva M., N. Takalo. V.-M. Mukkala. C. Matachescu, J.C. Rodrigues-Ubis, J. Kankare. *J. Lumin.*, 1997, **75**, 149.

**MAGNETIC PROPERTIES OF OXO- AND HYDROXO- CENTRED TRINUCLEAR IRON AND COPPER COMPLEXES**

D. Venegas-Yazigi<sup>1,2</sup>, W. Cañon-Mancisidor<sup>2,3</sup>, P. Hermosilla-Ibañez<sup>1,2</sup>, A. Vega<sup>2,4</sup>,  
V. Paredes-García<sup>2,5</sup>, E. Spodine<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> *Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile, Santiago, Chile. USACH.*

<sup>2</sup> *CEDENNA, Santiago, Chile.*

<sup>3</sup> *Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile, Santiago, Chile.*

<sup>4</sup> *Universidad Andres Bello, Departamento de Ciencias Químicas, Santiago, Chile.*

<sup>5</sup> *Departamento de Química, Universidad Tecnológica Metropolitana, Santiago, Chile.  
diego.venegas@usach.cl*

The trinuclear copper compounds, oxo- and hydroxo- centred systems, have been extensively studied from an experimental point of view due to their interest in bio-inorganic chemistry [1,2]. Iron trinuclear species have also centred a great attention due to their importance in bioinorganic chemistry and their magnetic properties. These compounds can be obtained in different triangular arrangements, such as equilateral, isosceles and scalene. Each spatial distribution will define the observed experimental magnetic properties. In this work we present the theoretical study, using Density Functional Theory, of several copper (II) and iron (III) compounds which will permit the understanding of the electronic structure, and therefore the magnetic properties of the studied compounds.

*Acknowledgements*

*The authors thank FONDECYT 1080316 and Financiamiento Basal Program FB0807 for partial financial support. WCM thanks CONICYT for the 21080445 y AT24100006 doctoral scholarships. PHI thanks MECESUP UCH 0601 and CONICYT AT-24100222 doctoral scholarships.*

1. T. Afrati, C. Dendrinou-Samara, C. Raptopoulou, A. Terzis, V. Tangouils, D.P. Kessissoglou. *Dalton Trans.*, 2007, 5156-5164.
2. S. Ferrer, F. Lloret, I. Bertomeu, G. Alzuet, J. Borrás, S. García-Granda, M. Lui-González, J.G. Haasnoot. *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 5821-5830.

**СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ С 2-АЦЕТИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ**

Пикула А.А., Колечко Д.В., Колоколов Ф.А.

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

Комплексные соединения лантаноидов с карбоновыми кислотами привлекают большое внимание исследователей и являются широко используемыми светоизлучающими веществами для электролюминесцентных устройств. Это обусловлено спецификой механизма люминесценции лантаноидов, позволяющего обеспечить излучение с узкими полосами испускания, вызванными переходами между 4f-орбиталями, экранированными 5s- и 5p- орбиталями.

Нами были синтезированы новые люминесцирующие в видимом диапазоне комплексные соединения тербия(III), самария(III), диспрозия(III) с 2-ацетилбензойной кислотой. Синтез проводили в водном растворе при молярном соотношении лиганда и хлоридов лантаноидов 2:1, при pH 6. Полученные таким способом 2-ацетилбензоаты лантаноидов имеют кристаллическую структуру и хорошую растворимость в воде, этиловом и метиловом спирте

Для установления способа координации ионов лантаноидов с 2-ацетилбензойной кислотой были записаны их ИК-спектры. В результате было обнаружено, что полоса поглощения неионизированной карбоксильной группы  $\nu(\text{C}=\text{O})$  при  $1734 \text{ см}^{-1}$ , не наблюдается в ИК-спектрах карбоксилатов. В 2-ацетилбензоате тербия(III) наблюдаются полосы поглощения ионизированной карбоксильной группы  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  при  $1550 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  при  $1417 \text{ см}^{-1}$ , значение  $\Delta\nu(\text{COO}^-)$  составляет  $133 \text{ см}^{-1}$ , из которого можно сделать вывод, что карбоксильная группа координирует с ионом тербия(III) бидентатно.

У полученных соединений наблюдается люминесценция, характерная для соответствующего иона лантаноида, при этом фосфоресценция органического лиганда отсутствует, что говорит о хорошей передаче энергии от лиганда иону лантаноида.

Наиболее интенсивно люминесцирующим является 2-ацетилбензоат тербия(III).

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №09-03-00595-а), Минобрнауки (проект РНП 2.1.1.2371) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», госконтракт № П1292.*

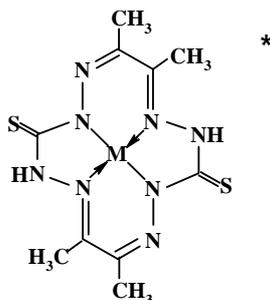
**NON-EMPIRICAL CALCULATION OF MOLECULAR STRUCTURES  
OF (5.6.5.6)MACROTETRACYCLIC M(II) COMPLEXES WITH 14-NUMBERED  
HEXAAZAHETEROCYCLIC LIGAND BY DFT B3LYP METHOD**

Chachkov D.V.<sup>1</sup>, Mikhailov O.V.<sup>2</sup>

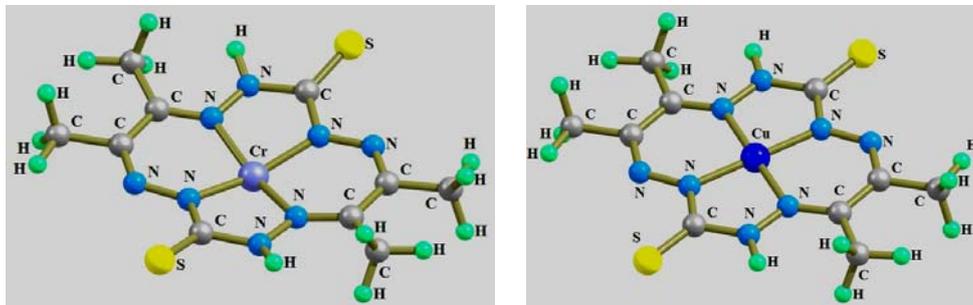
<sup>1</sup>Kazan Branch of Joint Supercomputer Center of RAS, Kazan, Russia, [de2005c@gmail.com](mailto:de2005c@gmail.com)

<sup>2</sup>Kazan State Technological University, Kazan, Russia, [ovm@kstu.ru](mailto:ovm@kstu.ru)

The results of quantum-chemical calculations of molecular structures of (5.6.5.6)macro-tetracyclic metalcomplexes with 14-numbered hexaazaheterocyclic ligand having formula (\*) with (N,N,N,N)-coordination to complexator which according to data [1] may be formed at



template synthesis in the M(II)– hydrazinomethanethiohydrazide  $\text{H}_2\text{N}-\text{HN}-\text{C}(\text{S})-\text{NH}-\text{NH}_2$  – butanedione-2,3  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$  systems ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ), obtained by using DFT B3LYP 6-31G(d) density functional and Gaussian03 program, have been systematized and generalized. There have been calculated coordinates of all atoms, bond lengths, valence and torsion angles. It has been noticed that  $\text{MN}_4$  chelate groupings in the Fe(II), Ni(II) and Cu(II) complexes are practically plane; in the Cr(II), Mn(II), Co(II) and Zn(II) complexes, only groupings containing nitrogen donor atoms are plane whereas  $\text{MN}_4$  chelate groupings are tetragonal-pyramidal (although, with small deviation from a flatness). The series of examples of molecular structures of complexes of type (\*) considered, among their number, Cr(II) (left) and Cu(II) (right), has been presented.



The quantum-chemical calculations have been carried out in Kazan Branch of Supercomputer Center of RAS by financial support of RFBR (grant N 09-03-97001).

- Mikhailov O.V., Kazymova M.A., Shumilova T.A., Solovieva S.E. *Transit. Met. Chem.*, 2004, **29**, 732-736.

**КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ(I) В КАЧЕСТВЕ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ  
РЕАГЕНТОВ В НОВЫХ РЕАКЦИЯХ СИНТЕЗА ГЕТЕРОЦИКЛОВ**

Варзацкий О.А.<sup>1</sup>, Шульга С.В.<sup>1</sup>, Оранский Д.В.<sup>2</sup>, Долганов А.В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина,  
[connector9@gmail.com](mailto:connector9@gmail.com)

<sup>2</sup>Princeton BioMolecular Research Labs Ukraine, ул. Мурманская 1, Киев, 02094, Украина

<sup>3</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

Несмотря на то, что соединения меди(I) широко применяются в качестве катализаторов различных химических превращений, в частности, для активации арилгалогенидов, их использование в качестве стехиометрических реагентов встречается редко ввиду низкой реакционной способности галогенидных комплексов меди(I), высокой склонности к диспропорционированию и малой доступности комплексов меди(I) с некоординирующими анионами. Перспективы применения комплексов меди(I) в качестве реагентов в реакциях арилирования, дегалогенирования, кросс-сочетания определяются высокой

## Секция 1

галофильностью ионов меди(I), а также возможностью в значительной мере варьировать редокс-свойства этих комплексов путем изменения природы координирующих групп.

В докладе представлены, разработанные нами удобные препаративные методики получения комплексов меди(I) и их применение в качестве стехиометрических реагентов для синтеза биариллов в модифицированном гомогенном варианте реакции Ульмана, арилирования азолов и гидродегалогенирования тиофенов. Примеры представлены на схемах 1-3. Обсуждены возможности управления реакционной способностью медь-содержащих реагентов и перспективы их использования в синтезе гетероциклов.

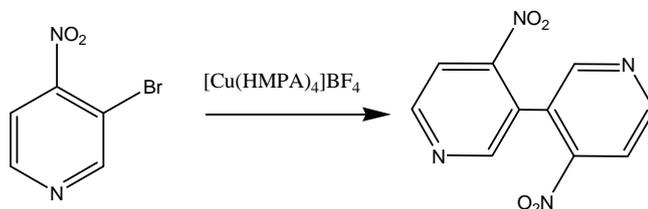


Схема 1. Модификация реакции Ульмана в гомогенных условиях

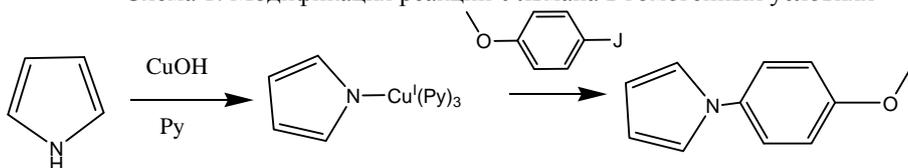


Схема 2. Применение комплекса Cu(I) в качестве стехиометрического реагента для арилирования пиррола

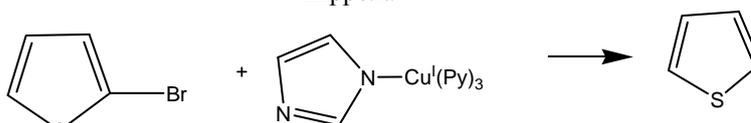


Схема 3. Стехиометрическое гидродегалогенирование под действием имидазольного комплекса меди(I).

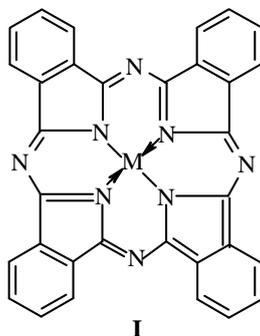
### ***Ab initio* РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСОВ ИОНОВ М(II) 3d-ЭЛЕМЕНТОВ С НЕЗАМЕЩЕННЫМ ФТАЛОЦИАНИНОМ МЕТОДОМ DFT B3LYP**

Чачков Д.В.<sup>1</sup>, Михайлов О.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Казанский филиал Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН, Казань, Россия  
[de2005c@gmail.com](mailto:de2005c@gmail.com)

<sup>2</sup>Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия, [ovm@kstu.ru](mailto:ovm@kstu.ru)

Гибридным методом функционала плотности B3LYP 6-31G(d) осуществлен квантово-химический расчет длин связей, валентных и торсионных углов в молекулярных структурах (6666)макротетрациклических комплексов Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II) и Cu(II) с незамещенным фталоцианином общей формулы I (M – металл)



Согласно данным расчета величин валентных углов (NMN) (во всех случаях – точно 90.0°) рассматриваемые хелаты имеют строго плоскостную квадратную ориентацию донорных центров лиганда относительно центрального иона М(II). Идеально плоской является и группировка донорных атомов N<sub>4</sub> [значения углов (NNN) в которой для каждого из рассматриваемых М(II) отличаются от 90.0° не более чем на 0.5°, а их сумма в точности равна 360.0°]. Характерно, что в комплексах Fe(II), Co(II) и Ni(II)

длины всех четырех связей M–N с донорными атомами азота одинаковы (193.8, 189.6 и 190.4 пм соответственно), в комплексах же Mn(II) и Zn(II) – попарно различны (193.7 и 195.9 пм, 195.0 и 196.0 пм соответственно).

Результаты расчета указанных выше геометрических параметров сопоставлены с наиболее современными имеющимися в литературе структурными данными для указанных координационных соединений. Отмечено весьма хорошее согласие рассчитанных и литературных данных (расхождение между ними ни в одном из случаев не превышает  $\pm 5\%$ ), свидетельствующее о дееспособности данного метода для расчета структурных параметров макроциклических металлохелатов. Согласие между теоретическими и экспериментальными данными в наибольшей степени проявляется для длин связей, в наименьшей – для торсионных углов. Характерно, что наилучшее согласие имеет место как раз между теми рассчитанными и экспериментальными данными, которые относятся к атомам, образующим хелатный цикл – своеобразное «ядро» структуры данного комплекса и которые могут считаться экспериментально наиболее надежно установленными.

*Квантово-химические расчеты выполнены в Казанском филиале Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-97001).*

### СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ХИМИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ Os<sub>4</sub>S<sub>11</sub>SeCl<sub>8</sub>

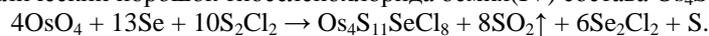
Волков С.В.<sup>1</sup>, Демченко П.Ю.<sup>2</sup>, Миронов Ю.В.<sup>3</sup>, Янко О.Г.<sup>1</sup>, Гладышевский Р.Е.<sup>2</sup>, Яровой С.С.<sup>3</sup>,  
Харькова Л.Б.<sup>1</sup>, Смоленцев А.И.<sup>3</sup>, Баранец С.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины,  
г. Киев, пр. Палладина, 32/34, kharkova@ionc.kiev.ua

<sup>2</sup>Львовский национальный университет им. Ивана Франко,  
г. Львов, ул. Кирилла и Мефодия, 6, demchenko@franko.lviv.ua

<sup>3</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 3, yvmironov@gmail.com

При взаимодействии OsO<sub>4</sub> с 22%-ным раствором Se в S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> без доступа воздуха при 200°C получен черный мелкокристаллический порошок тиоселенохлорида осмия(IV) состава Os<sub>4</sub>S<sub>11</sub>SeCl<sub>8</sub> по схеме:



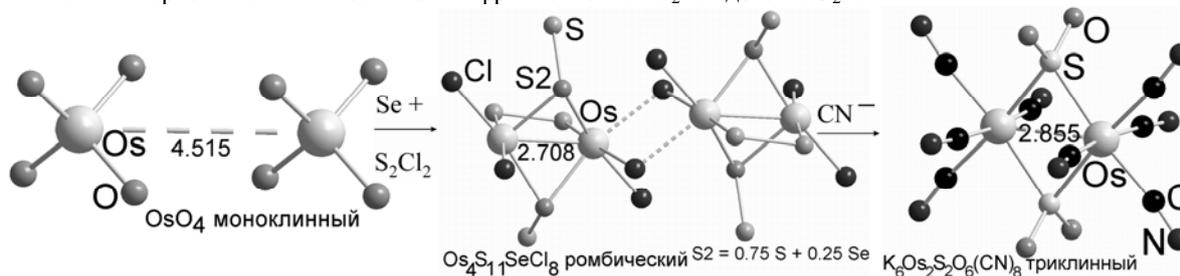
Кристаллическая структура соединения исследована РСА по методу поликристалла (дифрактометр STOE STADI P, излучение Cu K $\alpha_1$ ) с использованием алгоритмов программы EXPO2009. Строение тиоселенохлорида можно представить в виде биядерного кластерного соединения линейной полимерной структуры  $[\{\text{Os}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-S}_2)(\mu\text{-SS})_2\} \cdot \{\text{Os}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-S}_2)(\mu\text{-SS})(\mu\text{-SSe})\}]_n$ . Общая симметрия ромбическая: пространственная группа *Pbcn* – *d*<sup>6</sup>, *oP*48, *Z* = 2, *a* = 8.8845(2), *b* = 11.8108(3), *c* = 10.9621(3) Å; *R*<sub>1</sub> = 0.0230,  $\chi^2$  = 2.87. Расстояние Os–Os 2.708 Å свидетельствует о наличии связи металл–металл.

Взаимодействие комплекса Os<sub>4</sub>S<sub>11</sub>SeCl<sub>8</sub> с водным раствором KCN приводит к образованию коричневых кристаллов K<sub>6</sub>Os<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(CN)<sub>8</sub>. Кристаллографические и рентгенодифракционные данные для определения кристаллической структуры получены по стандартной методике на монокристалльном дифрактометре Enraf-Nonius CAD4 (излучение MoK $\alpha$ ). Структура решена прямыми методами, с последующим использованием разностных синтезов Фурье и уточнением позиционных и анизотропных тепловых параметров структурных моделей полноматричным МНК с помощью пакета программ SHELX-97. Общая симметрия триклинная: пространственная группа *P*–1, *a* = 7.9496(10), *b* = 8.9222(11), *c* = 8.9747(15) Å,  $\alpha$  = 84.202(15),  $\beta$  = 64.013(12),  $\gamma$  = 81.677(12)°, *R*<sub>1</sub> = 0.0209, *S* = 1.05.

РСА комплекса K<sub>6</sub>Os<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(CN)<sub>8</sub> показал, что его молекула имеет биядерное строение. Атомы осмия связаны двумя мостиковыми  $\mu$ -SO<sub>2</sub> группами. Расстояние Os–Os (2.855 Å) длиннее аналогичной связи в металле (2.68 Å), что свидетельствует об отсутствии связи Os–Os. Четыре CN-группы связаны с каждым атомом осмия через углерод, два атома серы дополняют координационное окружение осмия до шести. Четыре из шести атомов кислорода находятся около атомов серы в пределах длины связи S–O. Два остальных атома кислорода не входят во внутреннюю сферу комплекса и могут принадлежать сольватированным молекулам воды или гидроксида калия.

РСА позволил установить распределение атомов в брутто-формуле комплекса, но степень окисления осмия и серы, а вместе с тем и заряд комплексного аниона [Os<sub>2</sub>(SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CN)<sub>8</sub>]<sup>n-</sup> остались не выясненными. Так как РСА не фиксирует расположение одноатомных катионов и анионов, авторы, как правило, делают выводы о строении на основании брутто-формулы, что может привести к противоречивым результатам. Учитывая длину связи Os–Os, склонность осмия к восстановлению в цианидной среде и наиболее вероятные лигандные формы фрагмента  $\mu$ -SO<sub>2</sub>, самыми предпочтительными, на наш взгляд, являются анионы [Os<sup>2+</sup><sub>2</sub>(S<sup>4+</sup>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CN)<sub>8</sub>]<sup>4-</sup> или [Os<sup>4+</sup><sub>2</sub>(S<sup>2+</sup>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CN)<sub>8</sub>]<sup>4-</sup>. Поэтому, мы предполагаем строение полученного соединения как K<sub>4</sub>[Os<sub>2</sub>(SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CN)<sub>8</sub>]·2KOH.

Таким образом,  $\text{OsO}_4$  восстанавливается в неводной халькогенхлоридной среде ( $\text{Se} + \text{S}_2\text{Cl}_2$ ) с получением биядерного кластерного полимерного тиоселенохлорида  $\text{Os}_4\text{S}_{11}\text{SeCl}_8$ , который, в свою очередь, в водном растворе цианид-иона превращается в молекулярный комплекс, с сохранением биядерной структуры и окислением первоначальных мостиковых фрагментов  $\text{Os-S}_2\text{-Os}$  до  $\text{Os-SO}_2\text{-Os}$ .



## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ $\beta$ -ОКТАПРОПИЛПОРФИРАЗИНА И ЕГО КОМПЛЕКСОВ

Прыкин М.Ю., Козлов А.В., Зверева О.С., Иванова С.С., Стужин П.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

kox120@isuct.ru

Координационные свойства комплексов железа с мезо-азапорфириновыми лигандами сильно зависят как от степени мезо-азазамещения, так и от природы заместителей в  $\beta$ -положениях пиррольных колец. Среди  $\beta$ -замещенных тетраазапорфиринов (порфиразинов) наиболее широко изучены комплексы октафенилпорфиразина [1-2], легко получающиеся при темплатной конденсации дифенилфумародинитрила в присутствии соответствующего металла или его соли. Комплексы  $\beta$ -октаалкилзамещенных порфиразинов остаются гораздо менее изученными, прежде всего вследствие труднодоступности динитрилов алкилзамещенных 2-бутендиовых кислот. Нами раз разработан эффективный метод получения динитрила 2,3-дипропил-2-бутендиовой кислоты, исходя из октина-4. Высокая летучесть дипропилзамещенного динитрила затрудняет его непосредственное использование в синтезе комплексов  $\beta$ -октапропилпорфиразина путем темплатной конденсации с солью металла, которая обычно требует температуры более  $200^\circ\text{C}$ . Темплатная конденсация этого динитрила с бутилатом магния в бутиловом спирте приводит к получению  $\text{Mg}(\text{II})$ -комплекса  $\beta$ -октапропилпорфиразина  $[\text{MgPAPr}_8]$ , который деметаллируется уксусной или трифторуксусной кислотой с образованием  $[\text{H}_2\text{PAPr}_8]$ . Комплексообразованием  $[\text{H}_2\text{PAPr}_8]$  с хлоридом  $\text{Pd}(\text{II})$  в ДМФА был получен  $[\text{PdPAPr}_8]$ , а с ацетатами  $\text{In}(\text{III})$  и  $\text{Fe}(\text{II})$  в уксусной кислоте -  $[(\text{AcO})\text{InPAPr}_8]$  и  $[(\text{AcO})\text{FePAPr}_8]$ , соответственно. Реакция  $[\text{H}_2\text{PAPr}_8]$  с сульфатом  $\text{Fe}(\text{II})$  в пиридине приводит к образованию дипиридината  $[(\text{Py})_2\text{FePAPr}_8]$ . Полученные соединения охарактеризованы методами электронной, ИК и  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии. В докладе приводятся и обсуждаются результаты исследования кислотно-основных свойств  $[\text{H}_2\text{PAPr}_8]$  и его комплексов с  $\text{Pd}(\text{II})$ ,  $\text{In}(\text{III})$  и  $\text{Fe}(\text{III})$ , а также взаимные превращения различных координационных форм комплексов  $\text{Fe}(\text{II})$  и  $\text{Fe}(\text{III})$ .

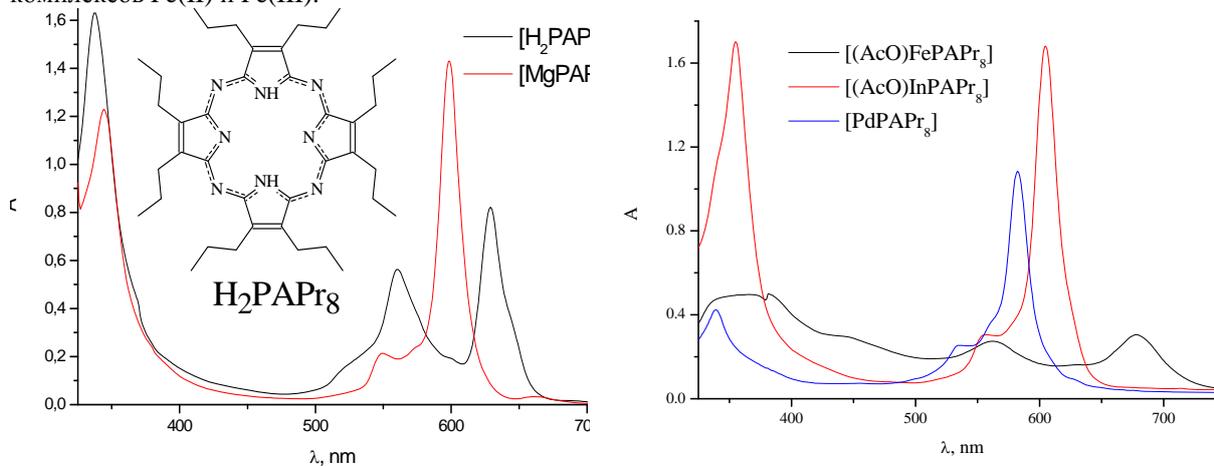


Рис. 1. Электронные спектры поглощения  $\beta$ -октапропилпорфиразина и его комплексов.

1. Cook A.H., Linstead R.P. J. Chem. Soc., 1937, 929-933.
2. Стужин П.А. Макрогетероциклы, 2009, 2(2), 114-129.

## СИНТЕЗ И КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТРИМЕРНОГО ПОРФИРИНА, ЕГО БИЯДЕРНОГО И ТРИЯДЕРНОГО МЕДНЫХ КОМПЛЕКСОВ В УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ

Кувшинова Е.М., Семейкин А.С., Сырбу С.А.

НИИ химии макрогетероциклических соединений Ивановского государственного химико-технологического университета, г. Иваново  
e-mail: semeikin@isuct.ru

Биядерный медный комплекс тримерного порфирина ( $\text{Cu}_2\text{H}_2\text{TP}$ ) синтезирован конденсацией 3,3'-дибутил-4,4'-диметилдипирролилметана с 2-формил-5,10,15,20-тетрафенилпорфирином меди, с последующим окислением промежуточного порфириногена п-хлоранилом. Триядерный медный комплекс тримера получен кипячением  $\text{Cu}_2\text{H}_2\text{TP}$  с ацетатом меди в уксусной кислоте, а безметалльный тримерный порфирин по реакции диссоциации  $\text{Cu}_2\text{H}_2\text{TP}$  в уксусной кислоте с добавками серной кислоты. Структура порфиринов и комплексов охарактеризована ЭСП, ИК-спектрами,  $^1\text{H}$  ЯМР-спектром (лиганд) и установлено, что первый и третий порфириновый фрагмент тримера расположены перпендикулярно плоскости, в которой находится второй порфириновый фрагмент. Второй порфириновый фрагмент тримера практически плоский.

Исследована кинетика комплексообразования  $\text{H}_6\text{TP}$ ,  $\text{Cu}_2\text{H}_2\text{TP}$  с ацетатом меди в уксусной кислоте и кинетика диссоциации  $\text{Cu}_2\text{H}_2\text{TP}$ ,  $\text{Cu}_3\text{TP}$  в уксуснокислых растворах серной кислоты. Установлено, что скорости включения ацетата меди в боковые (1,3) тетрапиррольные циклы на порядок выше, чем в центральный тетрапиррольный цикл, а энергия активации и энтропия активации уменьшаются в два раза. Это обусловлено экранированием реакционного  $\text{H}_2\text{N}_4$  - центра второго порфиринового фрагмента фенильными кольцами первого и третьего тетрапиррольного фрагмента, которые создают пространственные помехи для доступа сольватированной соли  $[\text{Cu}(\text{OAc})_2 \text{Solv}_4]$  и влиянием метильных и бутильных групп, расположенных в  $\beta$  положениях, через их положительный индуктивный эффект.

Данные, полученные при исследовании кинетики диссоциации  $\text{Cu}_2\text{H}_2\text{TP}$  и  $\text{Cu}_3\text{TP}$  в уксусной кислоте с добавками серной кислоты, показывают, что медный комплекс центрального порфиринового кольца в 300 раз лабильнее, чем медные комплексы первого и третьего порфиринового кольца тримера. Энергия активации при этом практически не меняется. Эффект экранирования реакционного центра фенильными кольцами, по – видимому, не оказывает существенного влияния на скорость реакции диссоциации, в связи с малыми размерами атакующей частицы ( $\text{H}^+_{\text{solv}}$ ). Таким образом, кинетические параметры реакции диссоциации  $\text{Cu}_2\text{H}_2\text{TP}$ ,  $\text{Cu}_3\text{TP}$  зависят от электронных эффектов алкильных и фенильных групп и протонирования безметалльного цикла в  $\text{Cu}_2\text{H}_2\text{TP}$ .

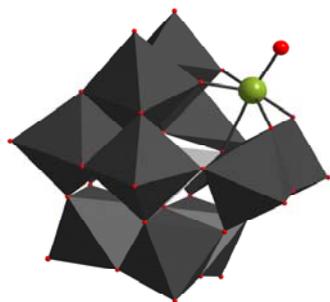
Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры для инновационной России» ГК № 02.740.11.0106

## РОДИЙ- И ИРИДИЙЗАМЕЩЕННЫЕ ПОЛИОКСОВОЛЬФРАМАТЫ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА КЕГГИНА: СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

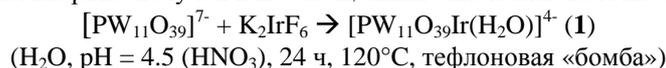
Адонин С.А., Соколов М.Н., Федин В.П.

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

Химия комплексов благородных металлов с полиоксометаллатами (ПОМ) представляет большой интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Подобные комплексы представляют интерес как эффективные катализаторы широкого спектра реакций, в т.ч. для окисления органических субстратов, для разложения воды и др. Тем не менее, они остаются относительно малоизученным классом соединений.

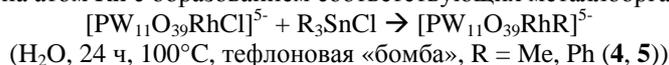


Нами был впервые получен и Ir-замещенный анион типа Кеггина:



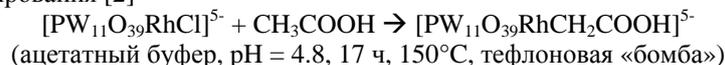
Тетрабутиламмонийная соль данного аниона  $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]$  (2) была выделена и охарактеризована набором физико-химических методов (ЯМР на  $^{183}\text{W}$  и  $^{31}\text{P}$ , ИК, электроспрей-масс-спектрометрия). С помощью электроспрей-масс-спектрометрии было изучено замещение лигандов при атоме Ir; показано, что координированная  $\text{H}_2\text{O}$  способна замещаться на иные лиганды ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , ДМСО, ДМФА и др.). Согласно данным циклической вольтамперометрии 2, атом Ir в процессе синтеза восстанавливается до Ir(III); потенциал обратимой пары Ir(III)/Ir(IV) относительно стеклоуглеродного электрода в  $\text{CH}_3\text{CN}$  составляет +0.175 В.

Нами также была исследована реакционная способность полиоксоаниона  $[PW_{11}O_{39}RhCl]^{5-}$  (**3**) [1] в реакциях металлизации. Установлено, что реакция (**3**) с  $R_3SnCl$  ( $R = Me; Ph$ ) носит общий характер и приводит к переносу  $R$  на атом  $Rh$  с образованием соответствующих металлоорганических комплексов:



Комплексы **4** и **5** выделены в виде тетрабутиламмонийных солей и охарактеризованы с помощью электроспрей-масс-спектрометрии и ЯМР.

Нами были также исследованы реакции **3** с карбоновыми кислотами. Показано, что открытая ранее реакция C-H металлизации [2]



носит более общий характер и может быть распространена, по крайней мере, также на фенилуксусную и малоновую кислоты. Образование соответствующих комплексов было подтверждено методом электроспрей-масс-спектрометрии.

1. M. Pope et al. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, **120**, 10248-10253.
2. M. Pope et al. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, **120**, 10254-10255.

### СИНТЕЗ И СТРУКТУРА НОВЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА(III) С S-МЕТИЛ-N<sup>1</sup>, N<sup>4</sup>-ДИ(САЛИЦИЛИДЕН) ИЗОТИОСЕМИКАРБАЗИДАМИ

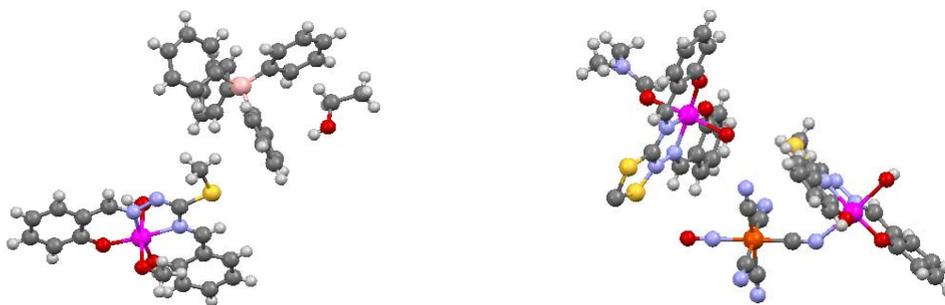
Секу М.Д., Ревенко М.Д., Паламарчук О.В.

Молдавский государственный университет, Кишинёв, Молдова

E-mail: [secumihai@gmail.com](mailto:secumihai@gmail.com)

В последнее время особый интерес уделяется новым магнитным материалам, особенно соединениям со свойствами магнитных молекул. Разработка технологий сборки таких магнитных молекул, определение их кристаллической структуры и исследование магнитных свойств остается в поле зрения современной координационной химии. Среди исходных блоков для получения соединений с термо- или фотоиндуцированными магнитными свойствами использовались димерные фрагменты из класса комплексов марганца(III) с тетраденатными производными бис(салицилиден)этилендиамина. Аналогичное окружение имеет ион марганца(III) и в комплексах с бис(салицилиден)-S-алкилизотиосемикарбазидами ( $H_2LSR$ ) общей формулы  $Mn(LSR)X \cdot nSolv$ . Состав и строение этих соединений зависят от природы растворителя и кислотного остатка. Однако эта группа соединений в указанных выше целях не была исследована. К началу наших исследований была известна лишь структура мономерного комплекса  $[Mn(LSCH_3)Cl(CH_3OH)]$  (**I**), в котором центральный ион имеет октаэдрическое окружение.

В настоящей работе приводится синтез и результаты исследования кристаллической структуры двух новых соединений  $[Mn(LSCH_3)(H_2O)(CH_3OH)] [BPh_4] \cdot C_2H_5OH$  (**II**) и  $[Mn(LSCH_3)(H_2O)Fe(CN)_5(NO)][Mn(LSCH_3)(DMFA)(H_2O)]$  (**III**). Соединение (**II**) получено с целью исключения возможностей координации аниона. При сочетании аниона  $[Fe(CN)_5(NO)]^{2-}$  с парамагнитным фрагментом  $[Mn(LSCH_3)]^+$  ожидали образование новой системы с фотоиндуцированными магнитными свойствами. Продукты представляют собой темно-красные кристаллические вещества хорошо растворимые в спиртах, хлороформе, ДМСО, ДМФА, слабее в толуоле и эфире.



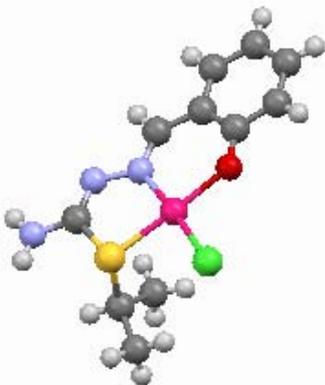
Использование в **II** аниона  $[BPh_4]$  неспособного координироваться не приводит к образованию димерного фрагмента. Марганец сохраняет мономерное октаэдрическое окружение заменив в координационной сфере ион хлора в исходном **I** на молекулу воды в **II**. Строение **III** также ионное и состоит из биядерного гетерометаллического аниона  $[Mn(LSCH_3)(H_2O)Fe(CN)_5(NO)]^-$  и катиона  $[Mn(LSCH_3)(DMFA)(H_2O)]^+$ . Образование биядерного аниона за счет использования в качестве мостика аниона  $CN^-$  находящегося в транс-положении к группе  $NO$ . Обсуждаются структурные изменения в марганец-органическом фрагменте, обусловленные произведенными изменениями, а также спектральные и магнитные свойства конечных продуктов.

## КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ(II) С S-АЛКИЛИЗОТИОСЕМИКАРБАЗОМАМИ САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА

Жора Е.И., Бульмага П.И., Ревенко М.Д.

Молдавский государственный университет, Кишинев, Молдова, [revenco@usm.md](mailto:revenco@usm.md)

Известно, что алкилирование тиосемикарбазонов приводит к изменению способа координации тиосемикарбазидного фрагмента (=N(1)-N(2)H-C(3)(SR)-N(4)H<sub>2</sub>) к ионам 3d-элементов. При этом используется не обычный N,S-набор донорных атомов, а вовлекаются в координацию концевые атомы азота N(1) и N(4) с образованием пятичленных металлоциклов.



При переходе к 4d-элементам в случае палладия(II) обнаружено, что S-метилизотиосемикарбазон салицилового альдегида (H<sub>2</sub>LSR, R=CH<sub>3</sub>) составляет исключение и проявляет двойственный характер при координации в соединениях типа [Pd(LSCH<sub>3</sub>)X] в зависимости от аниона X. При X = NO<sub>2</sub> используются N(1)N(4) атомы, и координированная концевая N(4)H<sub>2</sub> группа подвергается реакции нитрозоамидирования. В случае X = Cl, в комплексе [Pd(LSCH<sub>3</sub>)Cl] органический лиганд тридентатен и координируется как и неметилированный предшественник используя набор донорных атомов O,N,S. С целью исследования влияния длины и разветвленности алкильного радикала R на способ координации лиганда синтезированы соединения состава [Pd(LSR)Cl] R= CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>; CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-CH<sub>3</sub> и установлена их кристаллическая структура на основании рентгеноструктурного анализа. На рисунке в качестве примера приведена структура S-изопропильного производного.

Такую же принципиальную структуру имеют и остальные соединения. Комплексы имеют квадратно-плоскостное строение. Во всех исследованных нами случаях, независимо от длины алкильного радикала, от его разветвленности, органический лиганд координируется в виде двухзарядного аниона, является тридентатным и использует для образования связи с ионом палладия(II) один и тот же O,N,S-набор донорных атомов.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕКОТОРЫХ ЛАНТАНОИДОВ С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА

Кинду М.Ф.А., Венсковский Н.У., Тамурова Т.С., Шальнева Е.П.

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия  
[nsambo68@yahoo.com.br](mailto:nsambo68@yahoo.com.br)

Получение и исследование новых координационных соединений лантаноидов РЗЭ(III) с органическими лигандами представляют определенный практический и теоретический интерес, так как многие из них проявляют ценные биологические и технические свойства [1].

Нами были синтезированы комплексные соединения ряда лантаноидов с основаниями Шиффа (Ш<sub>1</sub> - 3-иминометилпиридин, Ш<sub>2</sub> - 2,2'-(1,2-фениленебис[нитрито[Е] метилилидене]дифенол)).

Синтез проводили смешиванием растворов нитратов РЗЭ(III) и лигандов в этаноле в соотношении 1:3 для Ш<sub>1</sub> и 1:1 для Ш<sub>2</sub>. При нагревании при 60°С раствор упаривали до образования осадков, которые отфильтровывали и высушивали в эксикаторе. Выделенные соединения представляют собой порошкообразные вещества с различной окраской, негигроскопичные и устойчивые на воздухе. Индивидуальность полученных соединений была подтверждена методами кристаллооптического и рентгенофазового анализов. На основании химического элементного анализа и данных физико-химических исследований предложен следующий состав синтезированных соединений [Ln(Ш<sub>1</sub>)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и [Ln(Ш<sub>2</sub>)](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, где Ln= La,Sm,Eu,Gd.

Характер термического разложения комплексов однотипен для каждого из оснований Шиффа. Так, в случае Ш<sub>1</sub> получено безводное соединение, термограмме которого наблюдается экзотермический эффект при 380°С, соответствующий процессу разложения и сгоранию органической части молекулы. Характер термолиза для комплекса с Ш<sub>2</sub> первой стадией разложения является отщепление трех молекул воды. Конечным продуктом термолиза является оксид соответствующего металла.

Для выяснения способа координации ионами металла лигандов был проведен сравнительный анализ ИК-спектров оснований Шиффа и синтезированных соединений. В случае Ш<sub>1</sub> можно сделать вывод, что это соединение является бидентатным нейтральным лигандом, который присоединяется к центральному атому через атомы азота пиридинового кольца и азометиновой группы. В пользу этого свидетельствует высокочастотное смещение С-С-валентных колебаний пиридинового кольца на 40 см<sup>-1</sup> и полосы поглощения валентного колебания связи С=N азометиновой группы на 20-25 см<sup>-1</sup>. Ш<sub>2</sub> также является

бидентатным лигандом и координируется ионами металла за счет атомов азота, о чем свидетельствует смещение характеристических полос поглощения, относящихся к валентным колебаниям связи C=N на  $25 \text{ см}^{-1}$ , а также за счет атомов кислорода гидроксильной группы (смещение на  $15 \text{ см}^{-1}$ ).

На основании совокупности полученных данных предложено наиболее вероятное строение соединений.

1. С.В.Елисеева, О.В.Мирзов. *Журн.неорг.химии*, 2005, **50**, 596-607.

## ДЕПРОТОНИРОВАНИЕ ПИРАЗОЛА И ЕГО АНАЛОГОВ В ПРИСУТСТВИИ АЦЕТАТОВ МЕДИ

Кушан Е.В., Яковлева М.А., Пашина Ю.А., Нефедов С.Е.

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

[snef@igic.ras.ru](mailto:snef@igic.ras.ru)

Перенос протона от молекулы пиразола в присутствии карбоксилатов переходных металлов приводит к образованию пиразолат-анионов, которые формируют би- и полиядерные комплексы [1-3]. Ранее было показано, что реакции  $\text{Cu}_2(\mu\text{-OOCR})_4\text{L}_2$  с 3,5-диметилпиразолом (Hdmpz) дают, независимо от донорной природы заместителя R (Ph, Me, Bu<sup>t</sup>), лишь  $\text{Cu}_2(\mu\text{-OOCR})_4(\text{Hdmpz})_2$  и  $\text{Cu}(\text{OOCR})_2(\text{Hdmpz})_2$ .

Использование в аналогичных реакциях менее

основных, но более кислых пиразола и его аналогов

приводит к их депротонированию, причем состав и

строение соединений определяются природой

пиразола, заместителя R и наличия в исходном

комплексе координированных молекул воды. Так при

реакции водного ацетата меди в присутствии Et<sub>3</sub>N в

бензоле с пиразолом (pzH) при комнатной

температуре получен шестиядерный комплекс

$[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{OOCMe})(\text{OCMe})\text{OHNEt}_3\text{N})(\mu\text{-}(\text{O})\text{-OOCMe})_2]$ . Реакция с 3-метил-, 5-трифторметил-

пиразолом (MeCF<sub>3</sub>pzH) дает семиядерный комплекс

$[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OHNEt}_3\text{N})(\mu\text{-MeCF}_3\text{pz})_3]_2(\mu, \eta^2\text{-OOCMe})_6\text{Cu}$  (рис 1).

И, наконец, взаимодействие с 3,5-

трифторметилпиразолом ((CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>pzH) приводит к

четырёхядерному комплексу  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-}(\text{CF}_3)_2\text{pz})(\mu\text{-}$

$\text{OH}_2)(\text{OCMe})\text{OHNEt}_3\text{N})(\text{OOCMe})(\mu\text{-OOCMe})_2]$ .

Безводный ацетат меди  $\text{Cu}_2(\mu\text{-OOCMe})_4(\text{OOCMe})\text{OHNEt}_3\text{N})_2$  в аналогичной реакции с

(3,5-CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>pzH дает шестиядерный комплекс  $\text{Cu}_6(\mu\text{-}(\text{CF}_3)_2\text{Pz})_3(\text{OOCMe})_9$  (1, рис2).

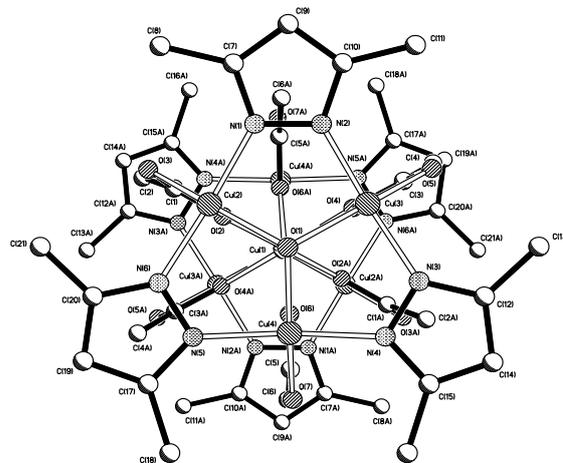
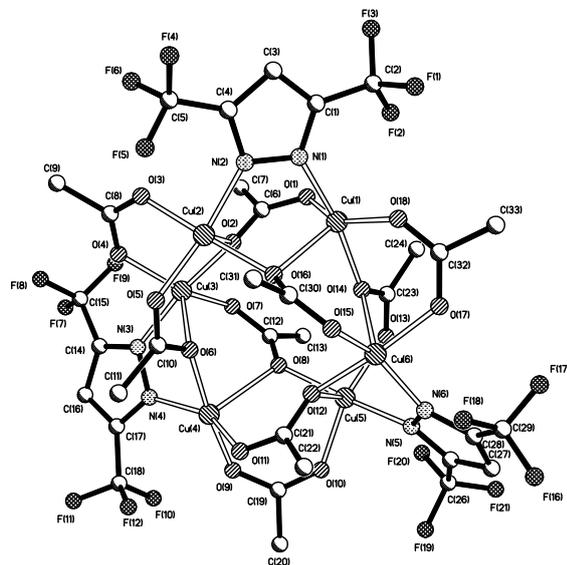
Обсуждены особенности деградации 1, а также состав и строение образующихся комплексов, в присутствии MeCN, Et<sub>3</sub>N, воды, Hdmpz и дибензильного эфира.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 10-03-90420, 11-03-01157), Президиума и Отделения химии и наук о материалах Российской академии наук, а также Совета по Грантам Президента Российской Федерации МК-555.2011.3

1. Halcrow M.A. *Dalton Trans.*, 2009, P.2059.

2. Cingolani A., Galli S., Masciocchi N., Pandolfo L., Pettinari C., Sironi A. *Dalton Trans.*, 2006, P. 2486.

3. Nefedov S.E. *Russ. Journal of Inorg. Chem.*, 2006, V.51, Suppl, P.S49.



$[\text{Cu}_2(\mu\text{-}(\text{CF}_3)_2\text{pz})(\mu\text{-}$

$\text{OH}_2)(\text{OCMe})\text{OHNEt}_3\text{N})(\text{OOCMe})(\mu\text{-OOCMe})_2]$ .

Безводный ацетат меди  $\text{Cu}_2(\mu\text{-OOCMe})_4(\text{OOCMe})\text{OHNEt}_3\text{N})_2$  в аналогичной реакции с

(3,5-CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>pzH дает шестиядерный комплекс  $\text{Cu}_6(\mu\text{-}(\text{CF}_3)_2\text{Pz})_3(\text{OOCMe})_9$  (1, рис2).

Обсуждены особенности деградации 1, а также состав и строение образующихся комплексов, в присутствии MeCN, Et<sub>3</sub>N, воды, Hdmpz и дибензильного эфира.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 10-03-90420, 11-03-01157), Президиума и Отделения химии и наук о материалах Российской академии наук, а также Совета по Грантам Президента Российской Федерации МК-555.2011.3

1. Halcrow M.A. *Dalton Trans.*, 2009, P.2059.

2. Cingolani A., Galli S., Masciocchi N., Pandolfo L., Pettinari C., Sironi A. *Dalton Trans.*, 2006, P. 2486.

3. Nefedov S.E. *Russ. Journal of Inorg. Chem.*, 2006, V.51, Suppl, P.S49.

## ГЕКСА(ИЗОТИОЦИАНАТО)ХРОМАТ(III) КАЛИЯ КАК РЕАГЕНТ ДЛЯ СИНТЕЗА ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ

Черкасова Е.В., Черкасова Т.Г., Татаринова Э.С.

Кузбасский государственный технический университет, Кемерово, Россия, [ctg.htnv@kuzstu.ru](mailto:ctg.htnv@kuzstu.ru)

Двойные комплексные соли (ДКС) являются перспективными прекурсорами разнообразных функциональных материалов и наноконструкций. Такие соединения могут быть получены прямым синтезом с применением инертных анионных комплексов. Для синтеза ДКС использован гекса(изотиоцианато)хромат(III) калия  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=3-4$ ), содержащий инертный объемный

анион, способный из систем лабильных комплексов в растворах выделить в осадок соединения металлов. Амбидентатность аниона  $\text{NCS}^-$  предполагает разнообразие структурных типов тиоцианатов.

Получены гекса(изотиоцианато)хроматы(III) комплексов лантаноидов(III) с  $\epsilon$ -капролактамом в виде бледно-сиреневых мелкокристаллических осадков прямым синтезом из водных растворов  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , хлоридов или нитратов лантаноидов и  $\epsilon$ -капролактама в интервале pH 4-6. В  $\epsilon$ -капролактаме ( $\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ ) отрицательный заряд в большей степени локализован на атоме кислорода, являющимся донорным. В то же время семичленный цикл молекулы  $\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$  создает определенные стерические препятствия к комплексообразованию, поэтому комплексы с  $\epsilon$ -капролактамом в качестве лиганда сравнительно мало изучены.

Вещества составов  $[\text{Ln}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ , где  $\text{Ln}=\text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$  ионного строения, кристаллизуются в разных структурных типах [1], однако, инертный комплексный анион  $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$  во всех соединениях сохраняет форму слабо искаженного октаэдра. При проведении синтеза из сильно разбавленных растворов тех же компонентов при пониженной температуре получено соединение состава  $[\text{Lu}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  [2]. Образование комплекса, в котором в качестве лигандов в катионе наряду с молекулами  $\epsilon$ -капролактама присутствуют молекулы воды, происходит благодаря длительным условиям кристаллизации из водного раствора, что приводит к замещению во внутренней координационной сфере катиона четырех молекул  $\epsilon$ -капролактама на четыре молекулы воды, имеющих меньшие размеры и стерически более приемлемых для иона  $\text{Lu}^{3+}$  с его сравнительно малыми размерами по отношению к другим ионам лантаноидов. Таким образом, установлено, что при изменении условий синтеза из смесей водных растворов тех же исходных компонентов, взятых в определенных мольных соотношениях, помимо представленных комплексов, могут быть получены и другие ДКС, содержащие те же фрагменты в своем составе. Причем инертный анион  $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$  является устойчивым и в условиях синтезов его изменений не происходит. Такое же поведение аниона  $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$  наблюдалось нами ранее при синтезе ДКС гекса(тиоцианато)хроматов(III) комплексов металлов с другими нейтральными лигандами – органическими сульфоксидами и амидами. Это обусловлено использованием в синтезах инертного комплексного иона  $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ , благодаря которому прослеживаются генеалогические связи между продуктами реакций и исходными веществами.

1. А.В. Вировец, Е.В. Пересыпкина, Е.В. Черкасова, Н.В. Подберезская, Т.Г. Черкасова. *Ж. структ. химии*, 2009, **50**, 144-155.
2. Е.В. Черкасова, А.В. Вировец, Е.В. Пересыпкина, Т.Г. Черкасова. *Ж. неорганической химии*, 2009, **54**, 315-320.

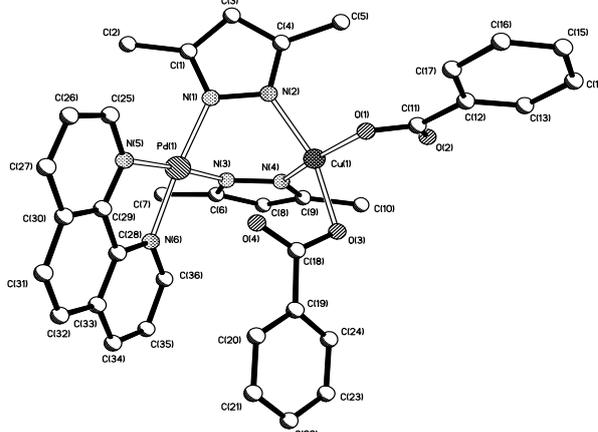
## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА, МЕДИ И КОБАЛЬТА С ХЕЛАТНЫМ БИС(ПИРАЗОЛИЛ) ПАЛЛАДАТНЫМ ЛИГАНДОМ

Яковлева М.А., Кушан Е.В., Лютина Е.С., Нефедов С.Е.

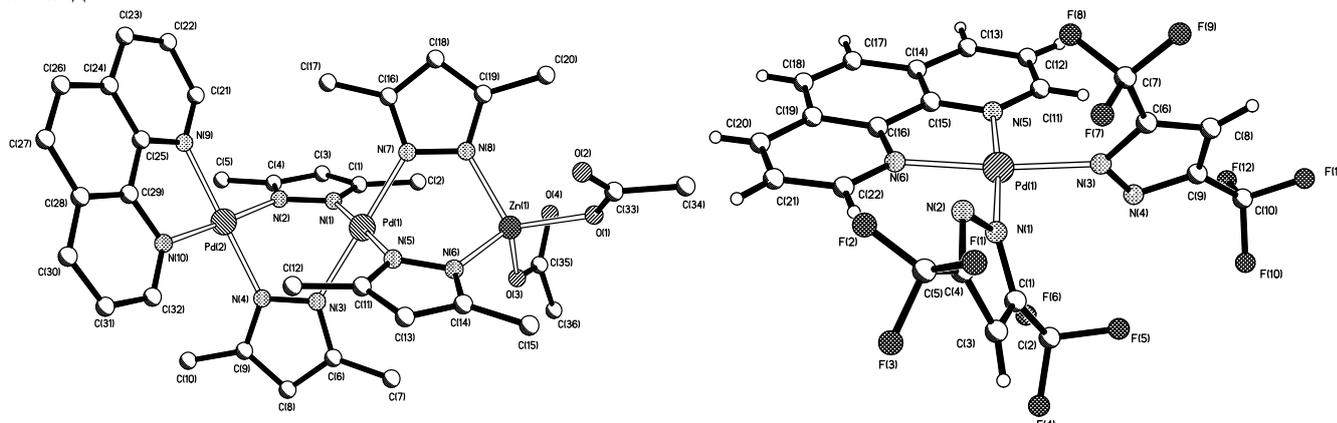
Институт общей и неорганической химии им.С.Н. Курнакова РАН, Москва, Россия

[snef@igic.ras.ru](mailto:snef@igic.ras.ru)

Би-, полиядерные гомо- и гетерометаллические комплексы переходных металлов, содержащие трехэлектрондонорный двухатомный пиразолатный мостик, рассматриваются в последние годы как аналоги комплексов с трехатомным мостиковым карбоксилат-анионом. Недавно нами было обнаружено, что координированные атомами палладия молекулы 3,5-диметилпиразола ( $\text{Hdmpz}$ ) в  $\text{Pd}(\text{Hdmpz})_4(\text{OOCR})_2$  депротонируются в мягких условиях комплексами  $\text{M}_2(\mu\text{-OOCR})_4(\text{NEt}_3)_2$  с образованием трехъядерных  $\text{Pd}(\mu\text{-dmpz})_4\text{M}_2(\text{OOCR})_2\text{L}_2$  ( $\text{M}=\text{Zn}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}$ ;  $\text{R}=\text{Ph}, \text{Me}, \text{Bu}^t$ ;  $\text{L}=\text{NCMe}, \text{Hdmpz}, \text{THF}, \text{py}$ ). В то же время, при взаимодействии карбоксилатов палладия(II) с сильными бидентатными донорами получены комплексы  $\text{LPd}(\text{OOCR})_2$  ( $\text{L}=\text{Phen}, \text{dipy}$ ) не реагирующие с  $\text{Hdmpz}$ . Однако эти соединения оказались удобными депротонирующими агентами для молекул пиразола, координированных атомами переходного металла в  $\text{M}_2(\mu\text{-dmpz})_2(\text{Hdmpz})_2(\text{OOCR})_2$  и  $\text{M}(\text{Hdmpz})_2(\text{OOCR})_2$  ( $\text{Zn}, \text{Cu}, \text{Co}$ ;  $\text{R}=\text{Ph}, \text{Me}, \text{Bu}^t$ ). При этом независимо от исходного пиразол-содержащего комплекса и природы заместителя в карбоксилат-анионе для меди и кобальта выделены гетерометаллические димеры  $\text{LPd}(\mu\text{-dmpz})_2\text{M}(\text{OOCR})_2$ , а для цинка – трехъядерные комплексы  $\text{LPd}_2(\mu\text{-dmpz})_4\text{Zn}(\text{OOCR})_2$ . Полученные соединения содержат необычный хелатный бис(пиразолил) палладатный лиганд. Попытки его выделения в свободном состоянии,



например, при деградации комплексов сильными донорами не увенчались успехом. Однако использование 3,5-ди(трифторметил)пиразола в реакции с  $\text{PhenPd}(\text{OOCMe})_2$  позволяет получить такой лиганд.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №11-03-00824, 10-03-90420), а также Совета по Грантам Президента Российской Федерации МК-555.2011.3.

### НОВЫЕ ЭФФЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ЗАМЕЩЕННЫХ БИФЕНИЛОВ, ДИФЕНИЛМЕТИЛАМИНОВ, БЕНЗОФЕНОНОВ И БЕНЗОГИДРОЛОВ

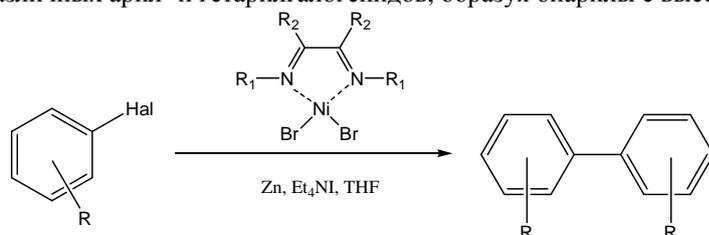
Валаева В.Н.<sup>1,2</sup>, Кулябин П.С.<sup>1</sup>, Асаченко А.Ф.<sup>1</sup>, Флид В.Р.<sup>2</sup>, Восокобойников А.З.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия, [valaeva@gmail.com](mailto:valaeva@gmail.com)

Образование связи  $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-C}(\text{sp}^2)$  является важной проблемой современной органической химии. Для получения симметричных биариллов обычно используют реакцию гомосочетания арилгалогенидов. Никелевые катализаторы этой реакции наиболее привлекательны благодаря их доступности, простоте в обращении, относительно мягким условиям протекания реакции с их участием, толерантности ко многим функциональным группам. Каталитическая система на основе никеля, используемая для гомосочетания в настоящее время, имеет ряд недостатков. Целью нашей работы был поиск более эффективных катализаторов.

Оказалось, что никелевые катализаторы на основе диазобутадиеновых лигандов позволяют осуществлять гомосочетание различных арил- и гетарилгалогенидов, образуя биариллы с высокими выходами.



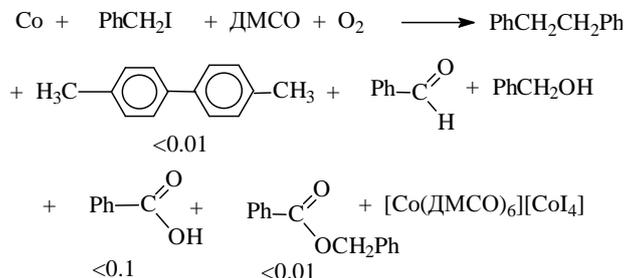
Диазобутадиеновые лиганды легкодоступны, нетоксичны, а реакция гомосочетания протекает количественно в присутствии всего лишь 0,01 экв катализатора и во многих случаях при комнатной температуре. Нами был синтезирован ряд диазобутадиеновых лигандов, а также изучено влияние строения лигандов на активность соответствующих катализаторов реакции гомосочетания бромбензола и 2-бромтолуола. Кроме того, была подробно изучена кинетика реакции. Полученные данные позволяют сделать предположения об особенностях механизма реакции гомосочетания в присутствии предложенных катализаторов.

Полученная нами каталитическая система открывает новые пути для синтеза и ряда других востребованных органических соединений. Например, нами был разработан одностадийный метод синтеза несимметричных замещенных бензофенонов, современные способы получения которых неэффективны. Метод заключается в кросс-сочетании арилгалогенида с замещенным бензальдегидом в присутствии цинка и комплекса никеля с бисиминовым лигандом. Основным преимуществом данного метода является толерантность ко многим функциональным группам, а также отсутствие необходимости использовать большие количества дорогих, токсичных или агрессивных реагентов. Вторым примером является разработанный нами метод синтеза замещенных дифенилметиламинов, исходя из арилгалогенидов и замещенных бензонитрилов в присутствии соединений никеля с бисиминовым лигандом.

## ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ КОБАЛЬТА С БЕНЗИЛИОДИДОМ В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА

Егоров А.М., Матюхова С.А., Чупарнова О.Ю.  
Тульский государственный университет, Тула, Россия

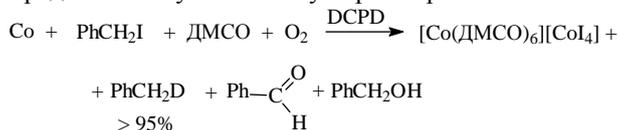
В присутствии кислорода кобальт быстро реагирует с бензилиодидом в диметилсульфоксиде (ДМСО) по схеме:



Основными продуктами реакции являются бензальдегид и бензиловый спирт, соотношение ними во всех случаях составило 2:1, из раствора выпадали комплексные соединения кобальта (II), строение которых подтверждали методами ИК-спектроскопии, элементного анализа и встречного синтеза. Такое соотношение продуктов и наряду с обнаружением небольших количеств 1,2-дифенилэтана и следовых количеств 4,4'-диметилбифенила, бензойной кислоты и бензилбензоата позволяет предположить радикальную природу механизма реакции.

Для проверки природы механизма реакции нами были исследованы интермедиаты этого процесса методом ЭПР при 298 К. в присутствии ловушки радикалов 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида (ТМПО), поскольку он быстро реагирует с бензильными радикалами и устойчив в присутствии кислорода. Так как сигналы ЭПР ТМПО не появляется после окисления кобальта и восстановления реакционных смесей  $\text{H}_2\text{O}_2$  в щелочной среде, то полученные результаты свидетельствуют о радикальной природе механизма реакции бензилиодида с кобальтом в ДМСО.

При дегалогенировании бензилиодида кобальтом в диметилацетамиде на воздухе в присутствии DCPD состав продуктов реакции изменяется. При мольном соотношении кобальт – DCPD 1:5 наблюдалось образование  $\alpha$ -дейтеротолуола (95±2%) и небольших количеств бензальдегида (3±2%) и бензинового спирта (2±2 %), что указывает на протекание реакции кобальта с бензилиодидом в ДМСО в присутствии кислорода по радикальному механизму через образование бензильного радикала:



Обсуждается механизм реакции.

**БЛАГОДАРНОСТЬ.** Работа выполнена по заданию Министерства на проведение научных исследований по приоритетному направлению науки и техники «Индустрия наносистем и материалов НИР № 1.9.10 по теме «Исследование кинетики и механизма реакций бензилгалогенидов с металлами подгруппы железа в дипольных апротонных растворителях в присутствии кислорода».

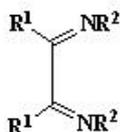
## СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ И ЦИНКА С ДИИМИННЫМИ ЛИГАНДАМИ

Сухих Т.С., Петров П.А., Конченко С.Н.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия, tasyha@ngs.ru

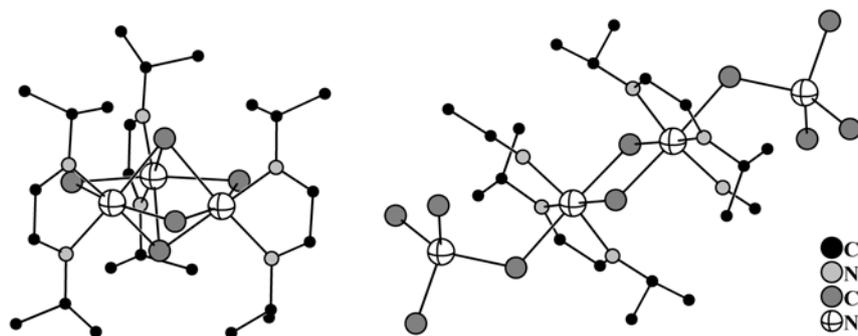
Интерес к комплексам с дииминными лигандами существенно возрос после установления каталитической активности комплексов Ni и Pd в реакциях полимеризации алкенов [1]. Кроме того, диимины способны к обратимому двухэлектронному восстановлению, вследствие чего способны стабилизировать необычные степени окисления металл-комплексобразователя или связи металл-металл [2]. Нами был синтезирован ряд комплексов кобальта, никеля и цинка состава  $[\text{MCl}_2\text{L}^{\text{R}^1, \text{R}^2}]_n$  (M = Co, Ni, Zn;  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Pr}^i, \text{Bu}$ ;  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Mes}$ , 2,6- $\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3$ ), и изучено их строение в кристаллической фазе.

Было установлено, что комплексы Zn со всеми исследованными лигандами L обладают мономерным строением, тогда как комплексы Co и Ni с диимина с алифатическими заместителями могут быть как моно-, так и биядерными. Кроме того, для  $\text{L}^{\text{H}, i\text{Pr}}$  удалось выделить продукт состава



Секция 1

$[\text{Ni}_3\text{Cl}_5(\text{L}^{\text{H}, i\text{Pr}})_3]_2[\text{Ni}_4\text{Cl}_{10}(\text{L}^{\text{H}, i\text{Pr}})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ , катион которого представляет собой трехъядерный комплекс, а анион – четырехъядерный (см. рис.; атомы H не показаны).



Были изучены некоторые окислительно-восстановительные реакции данных комплексов. Обнаружено, например, что в результате реакции комплексов  $[\text{CoCl}_2\text{L}^{\text{R}^1, \text{R}^2}]$  ( $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Mes}$ ,  $2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) с металлическим Ga образуются соединения  $[\text{GaCl}_2\text{L}^{\text{R}^1, \text{R}^2}]$ . Анализ длин связей комплексов показал, что в ходе реакции происходит окисление  $\text{Ga}^0$  до  $\text{Ga}^{\text{III}}$  и одноэлектронное восстановление дииминного лиганда, что открывает удобный подход к анион-радикальным комплексам галлия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, СО РАН (проекты № 105, 107), ГК № 02.740.11.0628.

1. L.K. Johnson, C.M. Killian, M. Brookhart. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 6414–6415.
2. I.L. Fedushkin, A.A. Skatova, S.Y. Ketkov *et al. Angew. Chem.*, 2007, **119**, 4380–4383.

## СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ КЛАСТЕРНЫХ АНИОНОВ БОРА $B_nH_n^{2-}$ ( $n = 6, 10, 12$ )

Малинина Е.А., Полякова И.Н., Кузнецов Н.Т.

Учреждение Российской академии наук

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

malinina@igic.ras.ru

Кластерные анионы бора  $B_nH_n^{2-}$  ( $n = 6 - 12$ ) составляют самостоятельный раздел в химии бора и представляют необычный тип лигандов в координационных соединениях переходных и непереходных металлов. Необычность кластерных анионов бора как лигандов заключается в том, что полиэдрические бороводородные анионы  $B_nH_n^{2-}$  являются электронодефицитными структурами, в то время как классические лиганды имеют в своем составе атомы, способные к донированию электронной пары для связи с центральным атомом. Наличие  $\sigma$ -делокализованной электронной плотности отличает этот класс лигандов и от лигандов, содержащих  $\pi$ -электронные системы. Высокая кинетическая и термическая устойчивость анионов  $B_nH_n^{2-}$  в растворах и твердом состоянии, а также уникальная возможность варьирования размера, заряда анионов, геометрических параметров, недоступная для других анионов – лигандов, обуславливает широкие перспективы их использования в синтетической координационной химии и заслуживают особого внимания исследователей, поскольку открывают широкие возможности для фундаментальных исследований, проводимых на стыке химии координационных соединений и специфической химии бороводородов.

Несмотря на многолетние работы в химии кластерных анионов бора, их поведение в реакциях комплексообразования долгое время оставалось практически неизученным, т.к. считалось, что эти электронодефицитные соединения неспособны выступать в качестве лигандов. В XX веке было синтезировано и исследовано сравнительно небольшое количество комплексных соединений переходных металлов с *клозо*-бороводородными анионами, где кластерные анионы бора выступают, как правило, в качестве противоионов.

Свое второе рождение координационная химия кластерных анионов бора получила в начале XXI века. Одновременно с определением концепции образования координационных соединений было изучено большое количество реакций комплексообразования, что позволило получить более 100 комплексов металлов с кластерными анионами бора различного состава и строения, причем строение большей части из них удалось установить методом РСА монокристаллов.

В докладе обсуждаются комплексные соединения с различными типами связей металл-кластер бора ((MNB), M-H(B), M-B(H) или M-B), при этом в эти взаимодействия могут быть вовлечены вершина, ребро или грань борного полиэдра; исследованы вторичные взаимодействия в комплексах металлов, приводящие к формированию супрамолекулярных ансамблей; определены условия образования позиционных изомеров комплексных соединений с объемными кластерными анионами бора в качестве центральных лигандов.

Кроме того, в ходе реакций комплексообразования выявлены реакции замещения терминальных атомов водорода в декагидро-*клозо*-декаборатном анионе, а также реакции дальнейшей функционализации замещенных производных кластерного аниона бора  $B_{10}H_{10}^{2-}$ .

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ 10-03-00470 и гранта поддержки ведущих научных школ НШ-3321.2010.3).

### ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕНИЯ: СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА, ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Федоров В.Е., Миронов Ю.В., Наумов Н.Г., Брылев К.А.

Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева,

Сибирское отделение РАН, Новосибирск, Россия

fed@niic.nsc.ru

В докладе излагаются результаты систематических исследований авторов по синтезу, изучению строения и свойств кластерных комплексов рения различной нуклеарности –  $Re_4$ ,  $Re_6$ ,  $Re_9$ ,  $Re_{12}$ . Авторами открыт ряд ключевых кластерных комплексов рения, синтезировано более двухсот новых сложных соединений, среди которых найдены соединения с необычными кристаллическими структурами и интересными физико-химическими свойствами.

Систематические исследования тетраэдрических  $[Re_4Q_4(TeY_2)_4Y_8]$  ( $Q=S, Se, Te$ ;  $Y=Cl, Br$ ) и октаэдрических  $Re_6Q_8L_6$  кластерных соединений и их химической модификации открыли возможность получения комплексов самого разнообразного состава и строения. На примере октаэдрических халькоцианидных комплексов  $[Re_6Q_8(CN)_6]^{4+}$  ( $Q=S, Se, Te$ ) показано, что при повышенных температурах возможно замещение  $\mu_3$ -Q лигандов в кластерном ядре  $\{Re_6Q_{8-x}Q'_x\}$ . При этом наблюдается равновесие

между различными химическими формами  $[\text{Re}_6\text{Q}_{8-x}\text{Q}'_x(\text{CN})_6]^{4-}$ , как это имеет место в классических реакциях ступенчатого замещения лигандов.

Найдены условия реакций, приводящих к конденсации кластерных фрагментов в более высокоядерные комплексы; так из треугольных комплексов  $\text{Re}_3\text{Br}_9$  были получены октаэдрические  $[\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_6]^{4-}$  и биоктаэдрические  $[\text{Re}_9\text{Se}_{11}\text{Br}_6]^{2-}$  комплексы, а при конденсации октаэдрических кластеров получены двенадцатиядерные комплексы с внедренным атомом углерода  $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6]^{8-/6-}$ , которые являются уникальными в кластерной химии переходных металлов.

Особенно тщательно исследованы халькоцианидные кластерные анионы типа  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ ,  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$  (Q=S, Se, Te) и  $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6]^{6-}$ , которые благодаря амбидентатной природе CN групп оказались прекрасными строительными блоками в дизайне координационных циано-мостиковых полимеров различной размерности со структурами цепочечного, слоистого и каркасного типов. Разработаны методы синтеза гибридных тетраэдрических и октаэдрических комплексов, кластерные ядра которых координированы органическими N- и P-донорными лигандами. Синтезированы комплексы рения, обладающие яркой люминесценцией в красной области спектра, что может быть использовано в процедуре фотодинамической терапии рака. В результате широкого исследования комплексов различного состава найдены подходы для регулирования их эмиссионных свойств путем модификации электронной структуры через замещения внутренних и внешних лигандов в кластерных комплексах.

Проведенные исследования по химии кластерных комплексов рения различного состава и строения существенно расширили фундаментальные знания в области координационной химии не только рения, но и переходных металлов в целом. Полученные закономерности могут быть использованы как фундаментальная основа при конструировании новых кластерных соединений и материалов с комплексом необходимых функциональных свойств.

*Работы авторов поддерживаются грантами РФФИ.*

## TERMINOLOGICAL AND NOMENCLATURE-CHEMICAL PROBLEMS IN COORDINATION CHEMISTRY

Mikhailov O.V.

*Kazan State Technological University, Kazan, Russia*

*[ovm@kstu.ru](mailto:ovm@kstu.ru)*

As known, it is difficult to speak about what does not have name or to that it is not given accurate and unequivocal definition. Therefore now all chemists should be able to name precisely chemical substances, at least to be correctly understood other colleagues. Consequently, everyone respecting and the trade the chemist should know principles of construction of names of chemical substances and be able to use them in practice. This circumstance concerns to the full to such big class of objects as coordination compounds. However, the modern chemical nomenclature of coordination compounds represents rather non-uniform mix old (sometimes archaic) and new names; it is rather various and motley owing to enormous number of those objects with which deals. Nevertheless, till now nomenclature problems of coordination chemistry at Chugaev conferences seriously were not discussed.

In the present report are allocated and following key nomenclature-terminological problems of the coordination chemistry which decision becomes an imperative need are to some extent discussed:

☛ Till now «coordination compound» though attempts such and were repeatedly undertaken at various times, is not formulated accurate definition of the concept;

☛ Plurality of names as the nomenclature of coordination compounds at a present stage of its existence is a set as system (made under nomenclature IUPAC), and stand-alone, sometimes rather ancient (which are made on trivial or semi-regular nomenclatures) names:

☛ Absence of the standard form of record of formulas of coordination compounds and drawing up of regular names even for rather simple metalcomplexes. Transfer a part of inner coordination sphere ligands and complexators within the limits of its chemical formula occurs in sequence which has been dictated or the author of scientific work in coordination chemistry, or its traditions of a scientific “environment” (schools), or traditions of journal or other edition publishing given work. Quite often formula of a complex write down in general *without square brackets* with which by tradition going still from A. Werner it is accepted to designate contents of internal coordination sphere;

☛ Absence of the uniform regular nomenclature of chemical substances and though the number of versions of IUPAC nomenclatures is limited enough, for each type of chemical substances in essence any of such available versions mainly operate. In most cases coordination compounds name with using so-called *coordination nomenclature* of IUPAC though it is completely not unique variant for drawing up of their names.

Also, in the present report the questions, concerning perfection of current nomenclatures of coordination compounds, are mentioned.

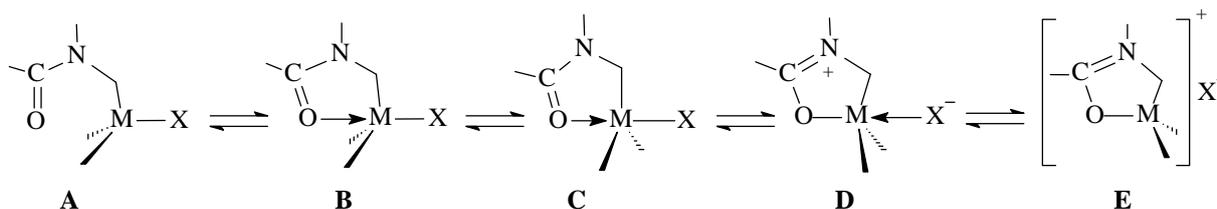
1. Mikhailov O.V. *Classification and nomenclature of chemical substances*. Moscow, Knizhnyi Dom «Universitet», 2008. 308 P. (in rus.)

## ПЕНТАКООРДИНИРОВАННЫЕ ФТОРСИЛАНЫ – ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И СТЕРЕОДИНАМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ

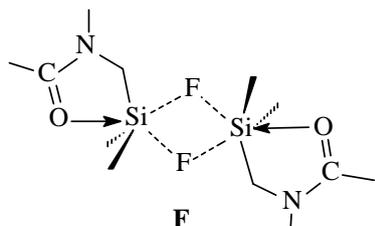
Негребецкий В.В., Николин А.А., Фан Хунцэ., Крамарова Е.П., Шипов А.Г., Бауков Ю.И.  
 Национальный исследовательский университет “Российский государственный медицинский университет им. Н.И. Пирогова”, Москва, Россия  
 negrebetsky1@rsmu.ru

Методами мультядерной ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ) спектроскопии ЯМР высокого разрешения, спектроскопии ЯМР  $^{29}\text{Si}$  в твердом теле (CP/MAS), спектроскопии ИК, как в растворе, так и в твердом теле (метод НПВО) впервые охарактеризованы новые пентакоординированные фторсиланы на основе *N*-метил-*N'*-органосульфонил- $\alpha$ -аминокислот (Gly, Ala, Pro).

В зависимости от строения координационного узла пентакоординированные производные элементов 14 группы могут быть условно разделены на несколько групп в зависимости от близости их структуры к одной из приведенных ниже резонансных форм А–Е [1].



На основании результатов исследования сольватационных эффектов и выполненных концентрационных измерений установлено мономерное строение (формы В, С) фторидов основе *Gly*, *Ala* при комнатной температуре.



Более сильнополярная величина  $\delta(^{29}\text{Si})$  фторидов на основе *Pro* свидетельствует в пользу их частичной ассоциации (форма F) в тех же условиях. Понижение температуры (ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ) приводит к увеличению вклада в равновесие пентакоординированных форм (В, С), тогда как повышение – к увеличению вклада формы А.

Впервые обнаружена температурная зависимость мультиплетности сигнала в спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$ . Ее причины обсуждаются в рамках представленной выше схемы.

Пермутационная изомеризация в пентакоординированных комплексах с хиральным атомом углерода исследована методом ДЯМР  $^1\text{H}$ . Рассчитанные в результате анализа полной формы линии сигналов высокие положительные величины  $\Delta G^\ddagger$  имеют близкие значения найденным ранее для фторидов Si-замещенных *N*-(диметилсилилметил)- и *N*-(метилфенилсилилметил)амидов и –лактамов галогенидов соединений пентакоординированного кремния [2]. На основании результатов концентрационных и температурных (ЯМР, ИК) исследований предложен механизм пермутации, первой стадией которого является диссоциация связи Si–F.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты РФФИ № 10-03-00824) в рамках деятельности Научно-образовательного центра РГМУ.

1. М.Г. Воронков, В.А. Пестунович, Ю.И. Бауков. *Металлорг. химия*, 1991, **4**, 1210–1227.
2. В.В. Негребецкий, С.Н. Тандура, Ю.И. Бауков. *Успехи химии*, 2009, **78**, 24–55.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ И КОРРЕЛЯЦИЙ В ХИМИИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Ломова Т.Н.

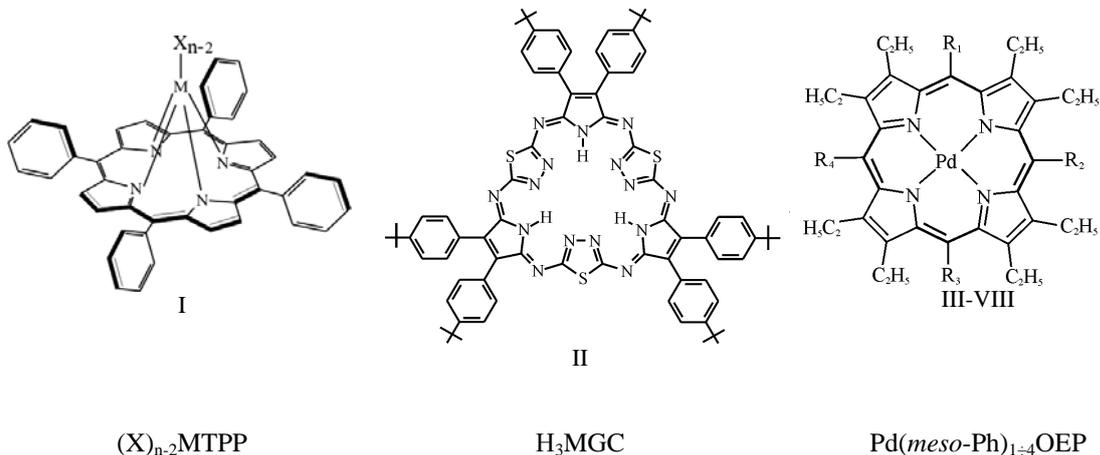
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия,  
 tnl@isc-ras.ru

В настоящем докладе рассматриваются возможности методов и подходов химической кинетики применительно к реакциям координационных соединений. Рассматриваются методы нахождения скоростей химических реакций, кинетических уравнений, уравнений кинетических кривых и корреляционных соотношений и их применение в определении реакционной способности и механизмов реакций с участием комплексов металлов.

Анализируются влияние на скорость химической реакции в закрытой системе (реактор периодического действия) природы и концентрации реагирующих частиц в простых и сложных (обратимых,

последовательных, параллельных) реакциях, температуры, растворителя и катализатора в зависимости от условий протекания реакции. Кратко рассматриваются экспериментальные приемы определения и основы моделирования кинетики реакций, интегральные кинетические уравнения и их интерпретация, а также используемый в химической кинетике корреляционный анализ взаимосвязей скоростей и параметров активации реакций со свойствами реагирующих систем.

Особое внимание уделяется кинетике реакций комплексообразования и обмена лигандов, протекающих в растворах с различными скоростями в зависимости от типа лигандов. Применение метода химической кинетики иллюстрируется примерами из области координационной химии порфиринов и их аналогов (I – VIII), в частности кинетическим описанием реакций донорно-акцепторного комплексообразования, диссоциации, замещения лигандов, окисления-восстановления, переноса протона.



Выполнено при частичной поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 7, ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2012 годы", Госконтракт № 02.740.11.0106, Программы Министерства образования и науки «Развитие научного потенциала высшей школы» № 2.2.1.1/2820, 2011 г. и РФФИ, грант № 09-03-97556-Р-центр-а.

### SMALL MOLECULE COORDINATION AND ACTIVATION AT BIOLOGICAL CENTERS: THE CASE OF SULFITE REDUCTASE AND SOME RELATED REACTIONS

Silaghi-Dumitrescu R.<sup>1</sup>, Makarov S.V.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, "Babes-Bolyai" University, Cluj-Napoca, Romania

<sup>2</sup>State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia  
rsilaghi@chem.ubbcluj.ro

Siroheme-containing sulfite reductases (SiR) are enzymes which catalyze the six-electron reduction of sulfite to sulfide via a mechanism involving sulfite binding at the heme iron found at the active site. The exact sequence in which the required electrons and protons are delivered to the heme-bound sulfite has received little attention to date. Here, a detailed account is given of these steps, based on density functional theory (DFT), thus providing data for the first attempt to draw a detailed picture of sulfite reduction in SiR by theoretical methods. Parallels are shown with reduction of other small molecules at heme centers: dioxygen (with SO as an interesting cognate of O<sub>2</sub>), peroxide (including generation of sulfide high-valent iron centers akin to hemoproteins Compounds I and II), nitrite (including linkage isomerism akin to the nitro/nitrito known for nitrite reducing proteins), or nitric oxide.

1. R. Silaghi-Dumitrescu, S.V. Makarov. *Int. J. Quant. Chem.* 2011, in press
2. R. Silaghi-Dumitrescu. *New J. Chem.*, 2010, **34**, 1830-1833.
3. R. Silaghi-Dumitrescu, S.V. Makarov. *J. Biol. Inorg. Chem.*, 2010, **15**, 977-86.
4. R. Silaghi-Dumitrescu, S.V. Makarov., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010, **39**, 1129-1132.
5. A. Mot, Z. Kis, D.A. Svistunenko, G. Damian, S.V. Makarov, R. Silaghi-Dumitrescu, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 1464-6.
7. R. Silaghi-Dumitrescu. *J. Inorg. Biochem.* 2006, **100**, 396-402.
8. R. Silaghi-Dumitrescu, I. Silaghi-Dumitrescu. *J. Inorg. Biochem.* 2006, **100**, 161-166.
9. R. Silaghi-Dumitrescu, C.E. Cooper. *Dalton Trans.*, 2005, 3477-3482.
10. R. Silaghi-Dumitrescu. *T J. Biol. Inorg. Chem.* 2004, **9**, 471-476.
11. R. Silaghi-Dumitrescu. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003, 1048-1052.

## ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ $\beta$ -ДИКЕТОНАТОВ ДИФТОРИДА БОРА В ОСНОВНОМ И ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЯХ

Харченко В.И.<sup>1</sup>, Белолипец А.Ю.<sup>2</sup>, Алексейко Л.Н.<sup>1</sup>, Федоренко Е.В.<sup>2</sup>,  
Мирочник А.Г.<sup>2</sup>, Чередниченко А.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

<sup>2</sup>Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

vikharchenko@gmail.com

Экспериментальными и теоретическими физико-химическими методами исследованы электронное строение в основном и возбужденных состояниях, конформационная стабильность и способность к димеризации молекулярных систем в ряде  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора ( $R_1COCHCOR_2$ )BF<sub>2</sub> ( $R_1, R_2 = H, CH_3, C_6H_5, p-CH_3C_6H_4, p-CH_3OC_6H_4$ ), перспективных для нелинейной оптики [1].

ИК спектры образцов ( $50 - 4000 \text{ см}^{-1}$ , разрешение  $2 \text{ см}^{-1}$ ) зарегистрированы на Фурье-спектрометре Bruker Vertex 70, спектры КР ( $70 - 3600 \text{ см}^{-1}$ , разрешение  $2 \text{ см}^{-1}$ ) получены при обратном рассеянии на спектрометре Bruker RFS 100/S (источник: лазер Nd: YAG,  $\lambda = 1064 \text{ нм}$ ,  $W = 20 \text{ мВт}$ ) при комнатной температуре. Квантово-химическое исследование структуры, электронного строения в основном и возбужденных состояниях молекул, расчеты колебательных и электронных спектров проведены с помощью программы GAMESS (версия 2010г.) [2]. Моделирование образования димеров соединений и оценка их способности к формированию молекулярных ассоциатов выполнены в кластерном приближении. Структурные параметры конформеров и димеров молекул соединений определены при полной оптимизации геометрии в базисе 6-311G\*\* с учетом поляризационных функций неэмпирическим методом и методом функционала плотности с обменно-корреляционным потенциалом B3LYP. Расчет энергетических характеристик, электронного строения и спектральных характеристик молекулярных систем проведен в оптимальной геометрии. Электронные спектры соединений смоделированы методом TDDFT с учетом возбужденных синглетных и триплетных состояний.

Расчетные параметры геометрической структуры изученных  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора удовлетворительно согласуются с экспериментальными структурными данными. Квантово-химические расчеты колебательных спектров позволили корректно соотнести полосы экспериментальных ИК и КР спектров данных соединений. Особенности модельных электронных спектров соответствуют основным тенденциям экспериментальных УФ спектров [1]. Квантово-химическое моделирование показало, что межмолекулярное взаимодействие приводит к образованию устойчивых димеров, причем величина выигрыша в энергии образовавшихся молекулярных систем составляет 35-45 кДж/моль. Образование димеров и молекулярных ассоциатов сильно влияет на спектральные характеристики этих соединений. Супрамолекулярная архитектура этих соединений, связываемая с  $\pi$ -стекинг взаимодействием, определяется в основном высокой способностью молекулярных систем такого класса к димеризации и ассоциации с молекулами растворителя. На основании квантово-химического моделирования возбужденных состояний молекул и их кластеров сделана оценка расчетных энергетических параметров люминесценции.

1. В.Е. Карасев, А.Г. Мирочник, Е.В. Федоренко. *Фотофизика и фотохимия  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора*. Владивосток: Дальнаука, 2006, 163с.

2. M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz et al. *J. Comput. Chem.*, 1993, **14**, 1347-1363.

## КОМПЛЕКСЫ СУРЬМЫ(V) С РЕДОКС-АКТИВНЫМИ О,О-, О,N- И О,N,O-ЛИГАНДАМИ. СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

Поддельский А.И.<sup>1</sup>, Вавилина Н.Н.<sup>1</sup>, Сомов Н.В.<sup>2</sup>, Фукин Г.К.<sup>1</sup>, Смолянинов И.В.<sup>3</sup>,  
Берберова Н.Т.<sup>3</sup>, Черкасов В.К.<sup>1</sup>, Абакумов Г.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук, Институт металлоорганической химии  
им. Г.А. Разуваева РАН, Н. Новгород, Россия

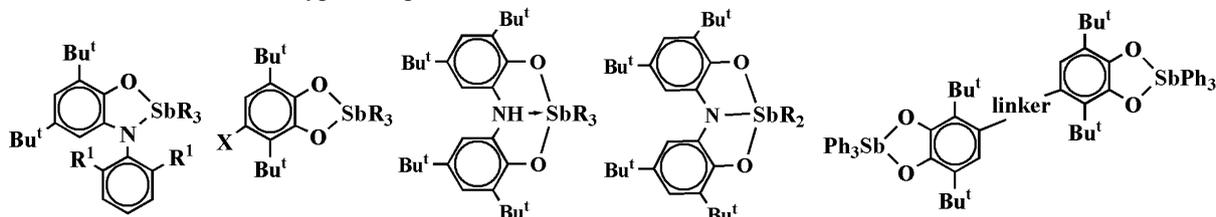
<sup>2</sup>Нижегородский Государственный Университет им. Н.И. Лобачевского, Н. Новгород, Россия

<sup>3</sup>Южный научный центр Российской академии наук, Ростов-на-Дону, Россия

aip@iomc.ras.ru

Научный интерес к координационным и металлоорганическим производным сурьмы(V) в последние два десятилетия неуклонно возрастает, что объясняется возможностью их применения в самых различных областях фундаментальной и прикладной науки. Эти комплексы демонстрируют структурное многообразие от мономерных соединений до ассоциированных структур и супрамолекулярных ансамблей. Несколько лет назад было показано, что комбинация в одном комплексе непереходного элемента с редокс-активным катехолатным/о-амидофенолятным лигандом позволяет смоделировать

реакционную способность комплексов переходных элементов. Было обнаружено, что некоторые катехолатные и *o*-амидофенолятные комплексы трифенилсурьмы(V) обратимо связывают молекулярный кислород с образованием циклических спироэндопероксидов [1-4]. Природа заместителей в редокс-активном лиганде оказывает значительное влияние на реакционную способность соответствующего катехолата сурьмы. Варьирование заместителей (алкильных и арильных групп) при центральном атоме сурьмы также оказывает влияние на редокс-потенциал комплекса и на его реакционную способность. В докладе обсуждается влияние электронных и стерических факторов на строение и реакционную способность комплексов сурьмы с редокс-активными O,O-, O,N- и O,N,O-лигандами.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№10-03-00921-а, 11-03-00389-а), Президента РФ (НШ-7065.2010.3, МК-1156.2011.3, МК-614.2011.3). Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы (Гос.контракт П982 от 27.05.2010).

1. G.A. Abakumov, A.I. Poddel'sky, E.V. Grunova, V.K. Cherkasov, G.K. Fukin, Yu.A. Kurskii, L.G. Abakumova. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, **44**, 2767–2771.
2. V. K. Cherkasov, G.A. Abakumov, E.V. Grunova, A.I. Poddel'sky, G.K. Fukin, E.V. Baranov, Yu.A. Kurskii, L.G. Abakumova. *Chem. Eur. J.*, 2006, **12**, 3916-3927.
3. A.I. Poddel'sky, I.V. Smolyaninov, Yu.A. Kurskii, G.K. Fukin, N.T. Berberova, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov. *J. Organomet. Chem.*, 2010, **695**, 1215-1224.
4. И.В. Смолянинов, А.И. Поддельский, Н.Т. Берберова, В.К. Черкасов, Г.А. Абакумов. *Коорд. Химия*, 2010, **36**, 650-657.

## ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ СУЛЬФЕНХЛОРИДА АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ХРОМА И КОБАЛЬТА ПО ДАННЫМ РФЭС И ТФП

Осьмушко И.С., Короченцев В.В., Вовна В.И., Яшин В.А., Тутов М.В.  
Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия  
vanja@phys.dvfu.ru

Комплексные соединения металлов с органическими лигандами представляют интерес в фундаментальных исследованиях, а материалы на их основе используются в качестве покрытий, обладающих особыми физико-химическими свойствами. Соединения с общей формулой  $M(OC(R_1)C(R)C(R_2)O)_3$ , где  $M$  — это *p*- или *d*-металл, исследуются как в газовой фазе, так и в кристаллическом виде. Кроме того, в последнее время интересно применение таких комплексов в качестве структурных звеньев для кремнийорганических соединений. Поэтому кроме вопросов о строении комплексов актуальной является проблема изучения особенностей их взаимодействия с полимерными и кристаллическими кремнийорганическими соединениями.

В данной работе представлены результаты экспериментального исследования методом РФЭС и квантовохимического моделирования в приближении ТФП двух соединений ряда. В качестве металла комплексообразователя выбраны атомы хрома и кобальта,  $R_1=R_2=CH_3$ ,  $R=SCl$ . В этом случае брутто-формула может быть записана так —  $M(acacSCl)_3$ . Проведено сопоставление с результатами предыдущих исследований для ацетилацетонатов хрома и кобальта.

Соединения сульфенхлорида ацетилацетонатов хрома и кобальта представлены в кристаллическом виде. В таком состоянии оба исследуемых вещества являются устойчивыми — в процессе измерений давление в камере не превышало  $2 \cdot 10^{-9}$  мбар. Можно утверждать о частичной деструкции соединений, в частности происходит удаление атомов хлора, усиливающееся под действием излучения в процессе эксперимента. В спектрах РФЭС это проявляется в понижении интенсивности линий  $Cl2s$  и  $Cl2p$  относительно остальных линий. Требуется отдельного изучения природа изменения контура линии  $Co2p$  в  $Co(acacSCl)_3$ . Изменения в контуре линии  $Cr2p$  для соединения  $Cr(acacSCl)_3$  не наблюдалось. Участки спектра с линиями других атомов полностью воспроизводились в пределах точности эксперимента в процессе всех измерений для двух соединений.

Различие в электронной структуре валентной области для комплексов хрома и кобальта определяется особенностями заполнения *d*-орбиталей металлов и взаимодействия *d*-АО с лигандными уровнями. ТФП

расчёты показали заполнение невырожденной и двух двукратновырожденных  $d$ -АО в комплексе кобальта шестью электронами, а в комплексе хрома — тремя  $\alpha$ -электронами. Спектр валентной области также указывает на более высокую плотность состояний в области низких энергий связи ( $\text{ЭИ} < 10 \text{ эВ}$ ) для  $\text{Co}(\text{acacSCl})_3$ . Более сильное взаимодействие  $3d$ -АО кобальта с лигандными уровнями проявляется и в меньшей длине связи  $\text{Co-O}$  —  $1,90 \text{ \AA}$  против  $1,97 \text{ \AA}$  для  $\text{Cr-O}$ . Другие длины связей не различаются более чем на  $0,05 \text{ \AA}$ . Верхняя тройка уровней представляет собой антисвязывающую локальную  $\pi$ -систему  $\text{S-Cl}$ , что объясняет химическую активность этой группы. Положения осевых линий и эффективные заряды на атомах находятся в соответствии с теорией химического сдвига.

Подготовлено при финансовой поддержке по гранту Президента МК-6967.2010.3.

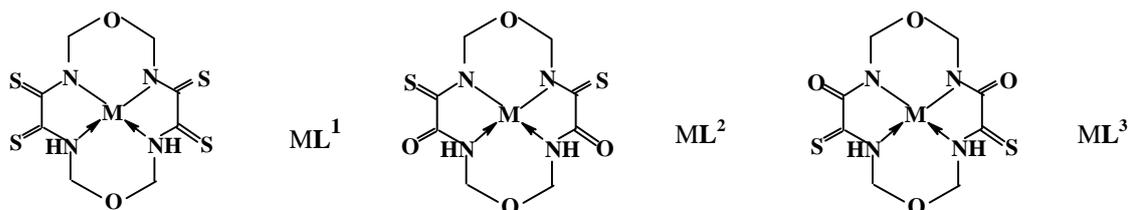
### QUANTUM-CHEMICAL CALCULATION OF MOLECULAR STRUCTURE OF «TEMPLATE» MACROTETRACYCLIC METAL COMPLEXES WITH 14-NUMBERED DIOXATETRAAZACYCLIC LIGANDS BY DFT B3LYP METHOD

Mikhailov O.V.<sup>1</sup>, Chachkov D.V.<sup>2</sup>

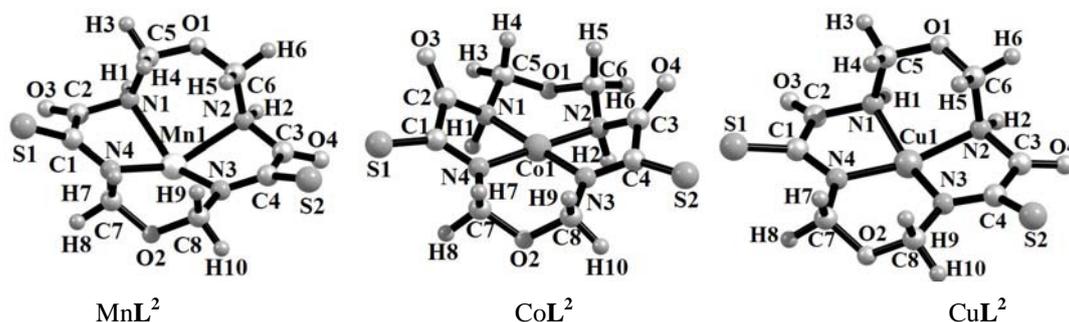
<sup>1</sup>Kazan State Technological University, Kazan, Russia, [ovm@kstu.ru](mailto:ovm@kstu.ru)

<sup>2</sup>Kazan Branch of Supercomputer Center of RAS, Kazan, Russia, [de2005c@gmail.com](mailto:de2005c@gmail.com)

The results of quantum-chemical calculation of molecular structures of three types of (5656)macrotetracycllic metal complexes with 14-numbered dioxatetraazacycllic ligands with (NNNN)-coordination to  $\text{M}(\text{II})$  ion  $\text{ML}^1$ ,  $\text{ML}^2$  and  $\text{ML}^3$  with using DFT B3LYP 6-31G(d) method and Gaussian03 program, have been systematized and discussed. These complexes



may be formed in template synthesis in the  $\text{M}(\text{II})$ -ethanedithioamide  $\text{H}_2\text{N-C(S)-C(S)-NH}_2$  – formaldehyde ( $\text{ML}^1$ ) and in the  $\text{M}(\text{II})$ -thiocarbamoylmethaneamide  $\text{H}_2\text{N-C(S)-C(O)-NH}_2$  – formaldehyde ( $\text{ML}^2$ ,  $\text{ML}^3$ ) triple systems ( $\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$ ). There have been calculated coordinates of all atoms, bond lengths, valence and torsion angles; also, standard thermodynamic parameters ( $\Delta H_{f,298}^0$ ,  $S_{f,298}^0$  and  $\Delta G_{f,298}^0$ ) have been determined. The series of examples of molecular structures of complexes  $\text{ML}^1$ ,  $\text{ML}^2$ ,  $\text{ML}^3$  has been presented. It has been noted, among their number, that in the most cases, O hetero-atoms in 6-numbered cycles



are on opposite sides of the plane (NNN) chelate ring; the only exceptions are complexes  $\text{FeL}^2$ ,  $\text{CoL}^2$  and  $\text{NiL}^2$ , where these hetero-atoms are located on one side of this plane. Incidentally, groups of atoms  $\text{N-C-O-C-N}$  six-membered metallocycles in all coordination compounds  $\text{ML}^1$ ,  $\text{ML}^2$  and  $\text{ML}^3$  are not in the same plane with metallchelate groupings  $\text{MN}_4$  but inclined to them with rather significant angles. It was also noted that for all  $\text{M}(\text{II})$  complexes  $\text{ML}^2$  more stable than complexes  $\text{ML}^3$  that is isomeric to  $\text{ML}^2$  complexes.

The quantum-chemical calculations have been carried out in Kazan Branch of Supercomputer Center of RAS by financial support of RFBR (grant N 09-03-97001).

1. D.V. Chachkov, O.V. Mikhailov. *Macroheterocycles*, 2009, **2**, 271-274.
2. O.V. Mikhailov. *Revs. Inorg. Chem.*, 2010, **30**, 199-273.

## ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ХЕЛАТОРЫ ДЛЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И АКТИНОИДОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

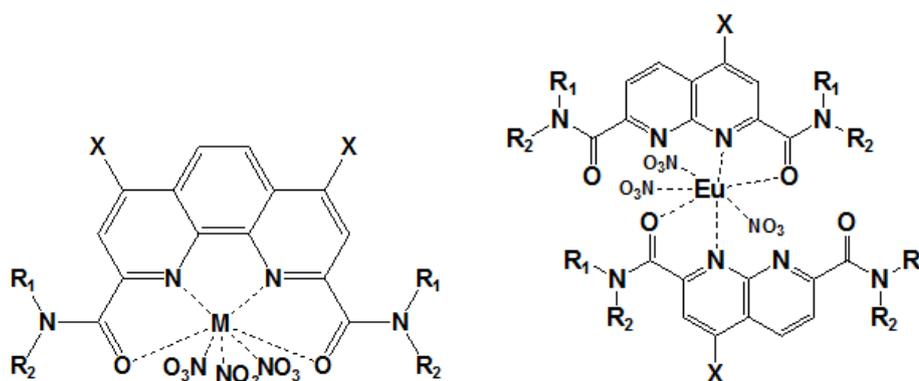
Кириченко Е.Н., Решетова М.Д., Борисова Н.Е.

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия  
kirichenko\_elena@mail.ru

Полидентантные азотистые гетероциклы являются перспективными экстрагентами для ионов редкоземельных элементов и актиноидов, которые имеют большой ионный радиус и высокие координационные числа. В качестве таких гетероциклических систем были выбраны предорганизованные для связывания ионов металлов бисамиды фенантролин- и нафтиридин-дикарбоновых кислот.

Мы разработали универсальный путь синтеза, который позволяет варьировать заместители в структурах, влияя в широких пределах на селективность конечного экстрагента.

Предложенные нами экстрагенты обладают высоким сродством к f-элементам. Для синтезированных лигандов были получены комплексы с редкоземельными элементами и охарактеризованы спектральными методами. Комплексы на основе фенантролина имеют состав лиганд – металл 1:1, в то время как комплексы нафтиридинового ряда обладают стехиометрией 2:1. Координация ионов металла в фенантролиновых комплексах установлена на основе РСА.



<b>R<sub>1</sub></b>	<b>R<sub>2</sub></b>	<b>X</b>	<b>M</b>	<b>R<sub>1</sub></b>	<b>R<sub>2</sub></b>	<b>X</b>	<b>M</b>
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -	Ph-	n-C <sub>2</sub> H <sub>11</sub> O-	La <sup>3+</sup> Eu <sup>3+</sup>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -	H-	Eu <sup>3+</sup>
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -	n-C <sub>2</sub> H <sub>11</sub> O-	La <sup>3+</sup> Eu <sup>3+</sup> Gd <sup>3+</sup>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -	Cl-	Eu <sup>3+</sup>
n-C <sub>2</sub> H <sub>11</sub> -	n-C <sub>2</sub> H <sub>11</sub> -	n-C <sub>2</sub> H <sub>11</sub> O-	La <sup>3+</sup> Eu <sup>3+</sup> Gd <sup>3+</sup>				
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -	Cl-	La <sup>3+</sup>				
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -	PhO-	La <sup>3+</sup>				
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -	p-Me-PhO-					

Исследование выполнено в рамках научно-образовательного центра «Супрамолекулярная химия переходных и пост-переходных металлов – новые материалы и приложения» при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» и РФФИ 10-03-01163 и 10-03-90031.

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ КАРБОНИЛИРОВАНИЯ ВИНИЛИДЕНА В КОМПЛЕКСЕ $Cp(CO)_2MnFe(C=CHPh)(CO)_4$ МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

Шор Е.А.<sup>1,2</sup>, Шор А.М.<sup>1</sup>, Наслузов В.А.<sup>1</sup>, Антонова А.Б.<sup>1</sup>, Рёш Н.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН, Красноярск, Россия

<sup>2</sup>Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

<sup>3</sup>Мюнхенский технический университет, Гархинг, Германия

shor-elena@rambler.ru

Комплексы переходных металлов, содержащие винилиденовые лиганды, участвуют в различных каталитических процессах в качестве интермедиатов. В то же время, реакции карбонилирования винилидена, координированного на металлических центрах, представлены очень редкими примерами и не имеют общих закономерностей [1]. Предполагают, что данные превращения являются ключевыми стадиями в реакциях роста углеводородной цепи. Образующиеся винилиденсодержащие интермедиаты могут участвовать в синтезе углеводородов из смеси газов CO и H<sub>2</sub> (реакция Фишера-Тропша). Одним из

примеров реакции карбонилирования фенилвинилидена  $C^1=C^2HPh$  до бензилиденкетена  $O=C=C^1=C^2HPh$  на металлических центрах является образование комплекса  $\eta^4-[Cr(CO)_2MnC^1(CO)C^2HPh]Fe(CO)_3$  (**3**) при взаимодействии винилиденового комплекса  $Cr(CO)_2Mn=C^1=C^2HPh$  (**1**) с  $Fe_2(CO)_9$  [1]. Недавно этот процесс был исследован с помощью методов ИК и ЯМР спектроскопии [2], которые показали наличие биядерных винилиденовых интермедиатов  $Cr(CO)_2MnFe(\mu-C^1=C^2HPh)(CO)_4$  (**2**).

Нами впервые проведено квантово-химическое моделирование (метод B3LYP/TZVP) механизма реакции присоединения частицы  $[Fe(CO)_4]$  к комплексу **1**, приводящей к образованию биядерного  $\mu$ -винилиденового комплекса **2** с последующим его превращением в карбонилированный продукт **3**. Рассмотрены два механизма реакции образования продукта **3**: (а) одностадийный  $1 \rightarrow 3$ , характеризующий образование конечного продукта непосредственно из исходных реагентов, и (б) двухстадийный  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ , протекающий через образование промежуточного комплекса **2**. Для интермедиата **2** и продукта **3** рассмотрено по два стереоизомера с *цис*- (E форма) и *транс*-ориентацией (Z форма) заместителя Ph при атоме  $C^2$  относительно группы  $Cr(CO)_2Mn$ , связанной с атомом  $C^1$ .

Согласно расчетам изомеры **2E** и **2Z** интермедиата **2** и зарегистрированный экспериментально продукт **3E** [2] изоэнергетичны, тогда как изомер **3Z** на 8 ккал/моль менее стабилен. Двухстадийный маршрут  $1 \rightarrow 2Z \rightarrow 3E$  оказался самым низкоэнергетичным с активационным барьером 12 ккал/моль. Энергия активации для альтернативного одностадийного механизма  $1 \rightarrow 3E$  на 7 ккал/моль больше и составляет 19 ккал/моль. Еще большей энергией активации, 26 ккал/моль, обладает маршрут  $1 \rightarrow 2E \rightarrow 3E$ , протекающий через формирование изомера **2E**. Нами предположено, что стабилизация продукта **3E** и переходных состояний, связанных с изомером **2Z**, осуществляется за счет эффекта сопряжения между металлвинили-деновым фрагментом  $Mn-C=C$  и фенильным кольцом, лежащими в одной плоскости.

Работа выполнена при поддержке Президиума РАН (проекты 7.18 и 22.51).

1. A.B. Antonova. *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **251**, 1521-1560.
2. A.B. Antonova, O.S. Chudin, A.D. Vasiliev, A.I. Rubaylo, V.V. Verpekin, V.A. Sokolenko, N.I. Pavlenko, O.V. Semeikin. *J. Organomet. Chem.*, 2011, **696**, 963-970.

## ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В АЛЛИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСАХ Pd(II) ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР $^{13}C$ И DFT-РАСЧЕТОВ

Евстигнеева Е.М., Флид В.Р.

Московская государственная академия тонкой химической технологии, Москва, Россия  
eme2003@list.ru

Аллильные комплексы палладия являются ключевыми интермедиатами каталитического аллильного замещения - реакции Цуджи-Троста, использующейся для образования связей C-C и C-X (X – гетероатом) в синтезе сложных органических соединений. Применение реакции может быть расширено, если удастся контролировать региоселективность при использовании несимметрично замещенных аллильных субстратов. Другая реакция с участием аллильных комплексов Pd(II) – гидроаллилирование норборнадиена и норборнена замещенными аллилформатами – протекает региоселективно, но остается малоизученной [1]. Соотношения линейности свободных энергий в каталитических условиях и линейные зависимости  $\delta(^{13}C)$  от констант Гаммета в модельных субстратах свидетельствуют о влиянии электронных эффектов ароматических заместителей в аллильном лиганде на селективность [2].

Недавно мы обнаружили линейную корреляцию  $\delta(^{13}C)$  незамещенного терминального аллильного атома  $C^3$  в катионных, нейтральных и анионных аллильных комплексах с константами  $\sigma^+$  и параметрами Свена-Лаптона  $R^+$  и  $F$  [3] для широкой серии заместителей, не только ароматических [4]. Квантово-химическое исследование серии из *син*- и *анти*- изомеров 10÷14 комплексов  $[(1-R-\eta^3-C_3H_4)PdL_1L_2]^+$  ( $L_1=L_2=Cl$ ,  $L_1=L_2=Me_2C=O$ ,  $R=Me, Ph, CH_2OH, CH_2OMe, H, C_2H, CF_3, CO_2Me, COMe, CHO, CN, COCF_3$ ) в рамках теории ФП (приближение B3LYP), привело к хорошему соответствию  $\delta^{теор.}$  и  $\delta^{эксп.}$  и показало, что значение  $\delta(C^3)$  в *син*- (но не *анти*-) изомерах линейно связано с длиной связи Pd- $C^3$  и зарядом на  $C^3$ . При этом энергия НВМО и ВЗМО-N ( $N=0\div4$ ) описывается уравнением  $E_{MO} = Const + \rho_F F + \rho_R R^+ + \rho_\alpha \sigma_\alpha$ , коэффициенты которого зависят от N, заряда комплекса, учета или неучета растворителя (SCRF-PCM), а также *син*- или *анти*- ориентации заместителя R. Наблюдаемые в некоторых случаях отклонения от линейности были связаны с: (1) различным составом MO; (2) особенно сильным дестабилизирующим влиянием поляризационного эффекта растворителя на заместители  $R=Ph, C_2H$ . Важно отметить, что с помощью констант заместителей  $\sigma_\alpha$  можно описать как поляризационные эффекты, вызванные электростатическим взаимодействием с растворителем, так и индуцированные близко расположенным положительно заряженным центром комплекса. Следует отметить также, что аналогичные корреляционные соотношения могут наблюдаться для комплексов других переходных металлов и использоваться не только в катализе, но и в науке о материалах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-03-01035).

1. И.П. Столяров, А.Е. Гехман, И.И. Моисеев, А.Ю. Колесников, Е.М. Евстигнеева, В.Р. Флид. *Известия РАН. Сер. хим.*, 2007, **56**, 309-313.
2. V. Branchadell, M. Moreno-Mañas, T. Parella, R. Pleixats. *Organometallics*, 1999, **18**, 4934-4941
3. C. Hansch, A. Leo, R.W. Taft. *Chem. Rev.*, 1991, **91**, 165-195
4. Е.М. Евстигнеева, В.Р. Флид. *Известия РАН. Сер. Хим.*, 2008, **57**, 1171-1174

## ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ЦИНКПОРФИРИНА

Малькова Е.А.<sup>1</sup>, Лебедева Н.Ш.<sup>1</sup> Андреев В.П.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия  
eta@isc-ras.ru

Одной из наиболее актуальных задач современной науки является разработка новых эффективных методов борьбы с онкологическими заболеваниями, среди которых особое место занимает таргетная терапия. Действие таргетных препаратов направлено против определенных биологических мишеней. В основе препарата лежит активный центр - фотосенсибилизатор (ФС) и транспортная система, доставляющая ФС непосредственно к пораженному участку. В качестве транспортных агентов для ФС (металлопорфиринов, металлофталоцианинов и т.п.) выступают эндогенные и экзогенные полимеры. ФС должны соответствовать ряду требований, среди которых: 1) длительное время жизни в возбужденном триплетном состоянии (соответствуют цинковые комплексы макрогетероциклов); 2) высокое сродство к полимерам (взаимодействие должно осуществляться по периферийным заместителям или по иону металла с образованием одной аксиальной связи (6-ое координационное место иона металла должно быть вакантно для генерации <sup>1</sup>O<sub>2</sub>)). Для выбора оптимальной транспортной системы для арилзамещенных порфиринов необходимо исследовать их взаимодействие с реакционными центрами полимеров. Целью данной работы было изучение процессов комплексообразования цинк(II)-тетрафенилпорфирина (ZnTPhP) с лигандами (Ру, 4-цианопиридин, 4 метилпиридин, 4-аминометилпиридин, 2-аминопиридин, 3-аминопиридин), отличающимися природой заместителей и их положением в пиридиновом кольце. Получены термодинамические характеристики комплексообразования ZnTPhP с лигандами. ZnTPhP со всеми исследуемыми лигандами образует монолигандные комплексы, за исключением комплекса ZnTPhP:2(4-метилпиридин), с последовательным присоединением лигандов. Установлено, что в случае 2-аминопиридина, 3-аминопиридина и 4-аминометилпиридина координация на ZnTPhP осуществляется атому азота, входящему в состав амино группы, а в случае пиридина, 4-цианопиридина и 4-метилпиридина - по пиридиновому азоту. В докладе приводятся и обсуждаются сведения о влиянии электронных эффектов и стерических факторов, возникающих при координации лигандов.

Анализ констант устойчивости ZnTPhP·L позволил установить, что при создании транспортной системы для арилзамещенных макрогетероциклов целесообразно в состав полимеров вводить заместители, содержащие пиридиновое кольцо или первичный амин. Следует отметить, что введение электроно-донорных групп в *para*- положение пиридинового кольца нежелательно, т.к. приводит к увеличению электроно-донорной способности атома азота и, как следствие, к образованию устойчивого билигандного комплекса с порфирином. В свою очередь, по данным [2] способность металлопорфиринов к генерации синглетного кислорода в составе билигандного комплекса значительно снижается.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФФ 09-03-00296-а

1. W. Zielenkiewicz, N. Sh. Lebedeva, E. V. Antina, A. I. Vyugin, M. Kamiriski *Journal of Solution Chemistry*, 1998, **27-10**, 879-886.
2. J. R. Darwent, P. Douglas, A. Harriman, et al. *Coord Chem Rev*, 1982, **44(1)**, 83-126.

## РАЗНОЛИГАНДНЫЕ БЕТА-ДИКЕТОНАТЫ НАТРИЯ И КАЛИЯ — ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСКАЗАНИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Цымбаренко Д.М., Корсаков И.Е., Лысенко К.А., Троянов С.И.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия  
tsymbarenko@inorg.chem.msu.ru

В последние годы активно развивается координационная химия β-дикетонатов РЗЭ, ЦЗЭ и ЩЭ, которые либо сами проявляют функциональные свойства, либо являются прекурсорами для получения неорганических функциональных материалов. Практический интерес к β-дикетонатам ЩЭ обусловлен их использованием в качестве летучих прекурсоров для МОСVD тонких пленок сегнетоэлектрических (К<sub>1</sub>.

## Секция 2

$x\text{Na}_x\text{NbO}_3$ ) и магниторезистивных ( $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ ) материалов. Сложность заключается в том, что  $\beta$ -дикетонаты РЗЭ, ЦЗЭ и ЩЭ являются координационно-ненасыщенными соединениями, имеют олигомерное или полимерное строение и, как следствие, не достаточно летучи. Основным приемом получения летучих  $\beta$ -дикетонатов РЗЭ, ЦЗЭ является разнолигандное комплексообразование с дополнительными нейтральными донорными хелатирующими лигандами. Для ЩЭ, которые являются очень слабыми комплексообразователями, такие соединения практически не известны.

В настоящей работе предпринята попытка теоретически (квантово-химическими расчетами DFT-V3LYP) предсказать существование и возможное строение разнолигандных  $\beta$ -дикетонатов ЩЭ и экспериментально проверить сделанные выводы с помощью электроспрэй масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа (на примере 20 кристаллических структур). В качестве нейтральных лигандов рассмотрены N-донорные (phen и bipy) и O-донорные (diglyme, triglyme, trigmo, tetraglyme) лиганды.

В отсутствие дополнительных нейтральных хелатирующих лигандов  $\beta$ -дикетонаты натрия и калия имеют олигомерное или полимерное строение как в растворе (олигомеры  $[\text{M}(\beta\text{-dik})]_n$ ,  $n=2-8$ ,  $\text{M}=\text{Na}, \text{K}$ ) так и в кристаллическом состоянии ( $[\text{Na}_3(\text{acac})_3(\text{HO}^i\text{Pr})]_\infty$ ,  $[\text{Na}_2(\text{thd})_2(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ ,  $[\text{K}_8(\text{thd})_6(\text{piv})_2]$ ,  $[\text{K}_{10}(\text{thd})_8(\text{CO}_3)]$ ). Квантово-химическое моделирование  $[\text{M}(\text{acac})]_n$  показало, что олигомеризация приводит к понижению энергии ( $\Delta E_{\text{olygo}}$ ) на 130 ( $\text{M}=\text{Na}$ ) и 90 ( $\text{M}=\text{K}$ ) кДж/моль (в пересчете на мономер). Для получения разнолигандных соединений молекулярного строения необходимо, чтобы энергетические выигрыши от присоединения нейтральных ( $\Delta E$ ) лигандов превосходили  $\Delta E_{\text{olygo}}$ .

Моделирование разнолигандных комплексов с phen и bipy предсказывает образование димерных  $[\text{Na}(\text{thd})(\text{phen})]_2$  ( $\Delta E=133$  кДж/моль) и  $[\text{Na}(\text{thd})(\text{bipy})]_2$  ( $\Delta E=103$  кДж/моль), димерного  $[\text{K}(\text{thd})(\text{phen})]_2$  и мономерного  $[\text{K}(\text{thd})(\text{phen})]_2$  ( $\Delta E=105$  и  $118$  кДж/моль, соответственно). Существование этих соединений в растворе подтверждено электроспрэй масс-спектрометрией, их кристаллическое строение, установленное по данным рентгеноструктурного анализа близко к расчетному.

Сопоставление  $\Delta E$  присоединения нейтральных лигандов с  $\Delta E_{\text{olygo}}$  показало, что разнолигандные комплексы с O-донорными лигандами могут быть получены только со фторированными  $\beta$ -дикетонатами ( $\Delta E=110-130$  (Na),  $75-100$  (K) кДж/моль). Предсказанные соединения синтезированы и определены их кристаллические структуры. Увеличение дентатности нейтрального лиганда приводит к измерению мотива структуры: от полимерного  $[[\text{Na}(\text{diglyme})_2^+][\text{Na}_7(\text{hfa})_8^-]]_\infty$  и  $[[\text{K}(\text{diglyme})_3^+][\text{K}_2(\text{hfa})_3^-]]_\infty$  к олигомерному  $[\text{Na}_3(\text{hfa})_3(\text{triglyme})]_2$ ,  $[\text{Na}_3(\text{hfa})_3(\text{trigmo})]_2$ ,  $[\text{Na}(\text{hfa})(\text{triglyme})]_2$ ,  $[\text{K}_4(\text{hfa})_4(\text{trigmo})]_2$  и мономерному  $[\text{Na}(\text{hfa})(\text{tetraglyme})]$  и  $[\text{K}(\text{hfa})(\text{tetraglyme})]$ . Авторы благодарны РФФИ (№10-03-00892-а) за финансовую поддержку.

## 2H-ХРОМЕНЫ – ЛИГАНДЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ КОМПЛЕКСОВ С ФОТОПЕРЕКЛЮЧАЕМЫМИ МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

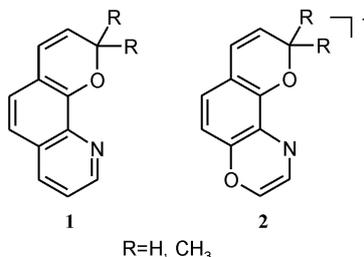
Стариков А.Г.<sup>1</sup>, Миняев Р.М.<sup>2</sup>, Старикова А.А.<sup>2</sup>, Минкин В.И.<sup>1,2</sup>

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

<sup>2</sup>НИИ физической и органической химии ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия

andr@ipoc.rsu.ru

Координационные соединения с лигандно-регулируемым светоиндуцируемым спин-кроссовером (Ligand-Driven Light-Induced Spin Change - LD LISC) представляют значительный интерес для создания эффективных молекулярных переключателей и энергонезависимой магнитной молекулярной памяти. Целью настоящего исследования был поиск новых бистабильных структур, магнитные свойства которых контролируются посредством облучения.



При помощи метода теории функционала плотности (DFT) V3LYP\*/6-311++G(d,p) было изучено комплексообразование Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) с хроменами, включающими азотсодержащий гетероцикл. Предсказано, что в закрытых формах лиганды типа **1** и **2** взаимодействуют с медью как монодентатные лиганды, а с остальными металлами как бидентатные. Комплексообразование сопровождается стабилизацией открытых форм рассмотренных хроменов. Установлено, что бис-хелаты

Ni(II) и Co(II) с закрытой пиридинокромоновой формой **1** имеют высокоспиновое основное состояние, в то время как для комплекса с открытой формой лиганда вероятно существование равновесия “квадрат-тетраэдр”, сопровождающегося изменением мультиплетности системы.

Рассмотрение нейтральных комплексов с анионом лиганда **2** показало, что, как и в рассмотренных выше комплексах с хроменом **1**, бис-хелаты Ni(II) и Co(II) с закрытой формой хромена **2** включают металлы в высокоспиновых состояниях. Открытая форма этого лиганда имеет бирадикалоидное состояние, поэтому комплексы с ней, в зависимости от характера обменных взаимодействий между неспаренными электронами лигандов и металлов, могут иметь как высоко- и так и низкоспиновое состояние. Таким образом, координационные соединения переходных металлов с хроменами **1** и **2** способны проявлять LD LISC эффект.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-03-00684а) и ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы” (Г.к. №02.740.11.0456).*

1. В. И. Минкин, А.Г. Стариков, Р.М. Миняев, А.А. Старикова *Теорет. и эксперим. химия*, 2010, **46**, 352-359.

## NEW INSIGHT ON INTERMOLECULAR INTERACTIONS OF MAIN GROUP HYDRIDES

Filippov O.A., Golub I.E., Shubina E.S.

*A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Vavilov Street 28, 119991 Moscow, Russia, E-mail: H-Bond@ineos.ac.ru*

A new type of hydrogen bonding characteristic for transition metal and main group hydrides (so called “dihydrogen bonding”) was recently found and investigated [1]. The ability of main-group hydrides to form dihydrogen bonds, initially studied by experimental and theoretical methods for boron hydrides has allowed the deeper understanding of H<sub>2</sub>- elimination processes for hydrides of group 13 elements. The dihydrogen bonds (DHB) of type EH...HX between anionic and neutral hydrides of the 13 group elements EH<sub>4</sub><sup>-</sup> and Alk<sub>3</sub>NEH<sub>3</sub> – [2,3] (E = B, Al, Ga) as well as polyhedral boron hydrides [B<sub>n</sub>H<sub>n</sub>]<sup>2-</sup> (n=10,12)[4] and metal tetrahydroborates L<sub>x</sub>MBH<sub>4</sub> and different XH acids (H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH, CF<sub>3</sub>OH, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, CF<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>, 2,3,5,6-C<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>HNH<sub>2</sub>, indole, *o*-carborane, dichloro-*o*-carborane) are analyzed by means of VT IR (140-290K) spectroscopy and DFT calculations.

The spectral evidence of DHB was found in low polar media, allowing the determination of the thermodynamic parameters of these complexes. The values vary between 2.0 – 6.4 kcal/mol, depending on the proton donor strength and hydrides nature.

The structures, energies and electron distributions of the numerous model DHB complexes with monodentate and polydentate proton donors were studied by DFT calculations at B3LYP/6-311++G(d,p) level; the CPCM model was used for calculations in the solvent. The lengthening of the X–H and E–H bonds, redistribution of electron density and overlap population upon the H•••H bond formation were determined. Two types of DHB structures with monodentate and symmetric chelate coordination, depending on the geometry and the strength of the partners, were found. The electron density analysis using different approaches shows the presence of electron density between two interacting hydrogen atoms.

Special attendance will be devoted to the effect of media on dihydrogen bonding and proton transfer. Dependence of geometric and spectral characteristics of DHB complexes from solvent polarity was established. In polar solvents DHB complexes become less stable with elongation of H...H bond and lowering interaction energy. In acidic solvents like CHCl<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH specific solvation both of hydride and alcohol significantly changes DHB complex properties. Several approaches for computation of interaction energy in solution were probed; their advantages and drawbacks will be discussed.

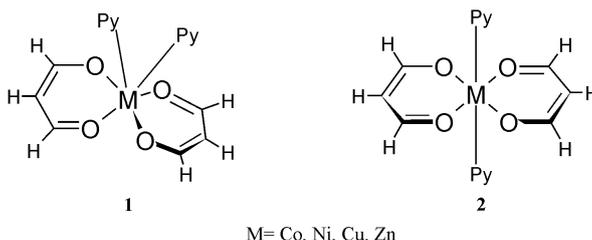
*This work was supported by Russian Foundation for Basic Research (№10-03-00960) and Russian Federation President Grant (MK-314.2010.3).*

1. N.V. Belkova, E.S. Shubina, L.M. Epstein *Acc. Chem. Res.*, 2005, **38**, 624-631.
2. N.V. Belkova, O.A. Filippov, A.M. Filin, L.N. Teplitskaya, Y. V. Shmyrova, V. V. Gavrilenko, L. M. Golubinskaya, V. I. Bregadze, L. M. Epstein and E. S. Shubina Belkova, N. Vet al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, 3453-3461.
3. O.A. Filippov, V.N. Tsupreva, L.M. Golubinskaya, A.I. Krylova, V.I. Bregadze, A. Lledos, L.M. Epstein, E.S. Shubina *Inorg. Chem.*, 2009, **48** (8), pp 3667–3678
4. I.B. Sivaev, et al. V.I. Bragin, A.V. Prikaznov, P.V. Petrovskii, V.I. Bregadze, Oleg A. Filippov, T.A. Teplinskaya, A.A. Titov, E.S. Shubina. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 2007, **72** (12), 1725-1739

## МЕХАНИЗМ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ПИРИДИНА К БЕТА-ДИКЕТОНАТАМ CO(II), NI(II), CU(II) И ZN(II)

Старикова А.А.<sup>1</sup>, Миняев Р.М.<sup>1</sup>, Стариков А.Г.<sup>2</sup>, Минкин В.И.<sup>1,2</sup>  
<sup>1</sup>НИИ физической и органической химии ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия  
<sup>2</sup>Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия  
 alyonka\_star@mail.ru

Известно, что β-дикетонатные комплексы металлов в растворах некоординирующих растворителей способны образовывать аддукты с различными основаниями, которые в зависимости от природы металла и заместителей в лигандах имеют *цис-1* либо *транс-2* строение. С целью установления механизма таких превращений методом теории функционала плотности (DFT) (B3LYP/6-311++G(d,p)) была изучена реакция присоединения молекул пиридина к бис-хелатам Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) с малоновым альдегидом.



Показано, что исследованный процесс протекает в две стадии. Взаимодействие пиридина с дикетонатом цинка реализуется через слабосвязанный предреакционный комплекс с последующей перекоординацией на атом металла. Невозможность прямой атаки пиридина на цинк связана с тетраэдрической конфигурацией его координационного узла. Шестикоординированные аддукты β-дикетонатов меди характеризуются незначительной, а для *цис*-структур **1** отрицательной энергией стабилизации, что может приводить к их диссоциации, и образованию пятикоординированных комплексов или их димеров.

В комплексе никеля наиболее выгодным каналом является присоединение первой молекулы пиридина в *транс*-положение **2** [1]. На этой стадии реакции происходит переход между ППЭ различной мультиплетности, который не сопровождается существенными затратами энергии. Вторая молекула пиридина, вне зависимости от места координации и ориентации, присоединяется безбарьерно, что объясняет экспериментально наблюдаемую высокую скорость второй стадии реакции.

Расчеты пути присоединения пиридина к комплексу кобальта показали, что реакционная система дважды меняет мультиплетность, при этом как исходные, так и конечные продукты реакции являются минимумами на кватртной ППЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-03-00684а) и ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы" (Г.к. №02.740.11.0456).

1. Стариков А.Г., Миняев Р.М., Старикова А.А., Минкин В.И. *Коорд. химия*, 2010, **36**(8), 601–608.

## МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ БЛОКИ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ МАГНИТОВ: ПРИНЦИПЫ ОТБОРА И ОПТИМИЗАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ

Миронов В.С.

Учреждение Российской академии наук Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН  
 Москва, Россия, mirsa@list.ru

Рассматриваются принципы и конкретные пути создания мономолекулярных магнитов (ММ – индивидуальных молекул с эффектом магнитной памяти), способных фиксировать намагниченность при высоких температурах. Центральная проблема заключается в необходимости радикального повышении внутримолекулярной магнитной анизотропии ММ. Показано, что это может быть достигнуто путем введения в структуру ММ магнитных центров с размороженным орбитальным моментом и сильным спин-орбитальным взаимодействием – орбитально-вырожденных *4d* и *5d* комплексов. При сочетании с высокоспиновыми *3d* центрами такие комплексы образуют обменно-связанные *4d-3d* и *5d-3d* пары с сильно анизотропными обменными взаимодействиями, которые можно использовать в качестве чрезвычайно эффективного источника молекулярной анизотропии [1-4]. Рассмотрены различные типы орбитально-вырожденных *4d* и *5d* комплексов, исследованы механизмы анизотропных обменных взаимодействий с их участием. В частности, подробно исследованы механизмы анизотропных обменных взаимодействий через цианидные мостиковые группы между орбитально-вырожденными *5d*

комплексами  $\text{Os}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$  (октаэдр),  $\text{Re}^{\text{IV}}(\text{CN})_7^{3-}$  (пентагональная бипирамида) и высокоспиновыми  $3d$  ионами ( $M(3d) = \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Ni}^{2+}$ ). Показано, что в обменных парах  $\text{Os}^{\text{III}}\text{-C-N-M}(3d)$   $\text{Re}^{\text{IV}}\text{-C-N-M}(3d)$  обменные параметры и степень анизотропии обменного спинового гамильтониана сильно зависят от угла изгиба мостиковых цианидных групп. Сформулированы общие принципы и количественные критерии для поиска и отбора наиболее перспективных  $4d$  и  $5d$  комплексов с размороженным орбитальным моментом для их использования в качестве молекулярных строительных блоков с целью создания высокотемпературных ММ. Найдены новые перспективные молекулярные строительные блоки с сильной магнитной анизотропией, в частности,  $4d$  и  $5d$  комплексы с плоскими полидентатными макроциклическими лигандами. Предложены конкретные молекулярные структуры ММ с участием таких комплексов с ожидаемой температурой блокирования намагниченности  $T_b$  несколько десятков К. На конкретных примерах обсуждаются методы организации и оптимизации молекулярной структуры ММ для получения максимальной магнитной анизотропии и достижения высокой рабочей температуры ( $T_b \sim 70 - 100$  К; современное значение  $T_b \sim 4$  К).

1. V.S. Mironov, L.F. Chibotaru, A. Ceulemans, *J. Amer. Chem. Soc.* 2003, **125**, 9750-9760.
2. В.С. Миронов, *Докл. РАН (физическая химия)* 2004, **397**, 155-158.
3. В.С. Миронов, *Докл. РАН (физическая химия)* 2006, **408**, 348-354.
4. В.С. Миронов, *Докл. РАН (физическая химия)* 2007, **415**, 357-363.

## DISTORTIONS OF COORDINATED MOLECULES INDUCED BY THE JAHN-TELLER AND PSEUDO JAHN-TELLER EFFECTS

Gorinchoy N.N.

*Institute of Chemistry, Academy of Sciences of Moldova, Kishinev, Republic of Moldova*  
[ngorinchoy@yahoo.com](mailto:ngorinchoy@yahoo.com)

In our recent work [1] the main formulas are presented that describe how the orbital charge transfers (OCT) in coordinated molecules influence the Jahn-Teller effect (JTE), pseudo JTE (PJTE), and Renner-Teller effect (RTE) in the latter leading to the instability of their high-symmetry nuclear configurations and lowering their symmetry. In the present work some applications of the theory to specific systems are considered. It is demonstrated that in all the cases distortions of coordinated molecules are due to the JTE, PJTE or RTE induced by the OCTs to and from molecular orbitals of coordinated ligands.

As an example of the JTE in the coordinated molecules the white phosphorus ( $\text{P}_4$ ) coordination in [(triphos)RhH( $\eta^1\text{:}\eta^2\text{-P}_4$ )] complex is considered. It is shown that the butterfly geometry of the coordinated  $\text{P}_4$  molecule is due to the JTE induced by the OCT  $\Delta q=0.68e$  to its triple degenerate excited state.

The changes in the condition of PJT instability in coordinated systems is analyzed by the example of the  $\text{N}_2\text{H}_2$  molecule coordinated in the  $[\text{M}(\text{N}_2\text{H}_2)(\text{dmpe})_2]$  ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Ru}$ ) ( $\text{dmpe}=\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$ ) complexes, in which the  $\eta^2$ -coordinated  $\text{N}_2\text{H}_2$  molecule distorts from a *trans*-planar to a nonplanar ( $\text{C}_2$ ) shape that corresponds to the  $a_u$ -type distortion, the dihedral angles  $\text{H}_1\text{-N-N-H}_2$  being equal to  $149.7^\circ$  and  $162.0^\circ$  for Fe (**I**) and Ru (**II**) complexes, respectively [2, 3]. When the molecule is coordinated to the metal two OCTs take place:  $\Delta q(\text{HOMO } 4a_g) < 0$  and  $\Delta q(\text{LUMO } 4b_g) > 0$ . Each of them contributes to the instability with respect to the  $a_u$  distortion via the PJTE mixing the  $1a_u$  with  $4a_g$  (PJT vibronic coupling constants  $f_{au}^{\text{ag,au}}=3.9\text{eV}/\text{\AA}$ ) and the  $1b_g$  with  $4b_u$  states ( $f_{au}^{\text{bg,bu}}=3.3\text{eV}/\text{\AA}$ ), respectively. Calculated OCTs are:  $\Delta q(4a_g)=-0.42e$  and  $\Delta q(4b_g)=0.81e$  for the complex **I**, and  $\Delta q(4a_g)=-0.25e$  and  $\Delta q(4b_g)=0.52e$  in **II**. The curvature  $K$  of the APES of the  $\text{N}_2\text{H}_2$  molecule (in the  $a_u$  direction) becomes negative in both complexes, that explains the origin of the geometry of coordination of this molecule.

An illustrative example of the RTE in coordinated systems is provided by the geometry changes in the acetylene molecule by its  $\eta^2$ -coordination in transition metal complexes. Linear nuclear configuration of the molecule is distorted to a nonlinear *cis*-structure, the degree of distortion depends on the nature of the metal. The curvature of the APES of coordinated  $\text{C}_2\text{H}_2$  molecule along the  $\pi_u$  displacement can be estimated as  $K(\text{C}_2\text{H}_2^{\text{coord}})=K(\text{C}_2\text{H}_2^{\text{free}})-|\Delta q(\pi_u)|\cdot g(\pi_u)-|\Delta q(\pi_g^*)|\cdot g(\pi_g^*)$ , where  $g(\pi_u)$  and  $g(\pi_g^*)$  are the quadratic vibronic coupling constants, and  $\Delta q(\pi_u)$  and  $\Delta q(\pi_g^*)$  are the charge transfers from the occupied  $\pi_u$  and to the unoccupied  $\pi_g^*$  MO of acetylene molecule. By *ab initio* calculations we obtained the following values of  $g(\pi_u)$  and  $g(\pi_g^*)$ :  $g(\pi_u)=0.56\text{eV}/\text{\AA}^2$ ,  $g(\pi_g^*)=17.51\text{eV}/\text{\AA}^2$ , and  $K(\text{C}_2\text{H}_2^{\text{free}})=4.93\text{eV}/\text{\AA}^2$ . The OCTs for two limiting cases of strong (Sc- $\text{C}_2\text{H}_2$  (**I**)) and weak (Pd- $\text{C}_2\text{H}_2$  (**II**)) distortions of coordinated  $\text{C}_2\text{H}_2$  are:  $\Delta q(\pi_g^*)=0.74e$ ,  $\Delta q(\pi_u)=-0.21e$  for **I**, and  $\Delta q(\pi_g^*)=0.31e$ ,  $\Delta q(\pi_u)=-0.10e$  for **II**. With these numerical data  $K(\text{C}_2\text{H}_2^{\text{coord}})$  is negative in both cases,  $K(\text{I})=-8.14\text{eV}/\text{\AA}^2$  and  $K(\text{II})=-0.55\text{eV}/\text{\AA}^2$ , that explains the different degree of distortion of the  $\text{C}_2\text{H}_2$  molecule in these two systems.

1. N.N. Gorinchoy, I. Balan, and I.B. Bersuker. *Comput. and Theor. Chem.*, 2011, in press.
2. L.D. Field, H.L. Li, S.J. Dalgarno, and P. Turner. *Chem. Commun.*, 2008, 1680-82.
3. L.D. Field, H.L. Li, S.J. Dalgarno, and P. Turner. *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 6214-21.

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОНО- И ДИПРОТОНИРОВАННЫХ ФОРМ ДЕКАГИДРО-КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА

Кочнев В.К.<sup>1</sup>, Кузнецов Н.Т.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В.Ломоносова,  
Москва, Россия, valentinekochnev@rambler.ru*

<sup>2</sup> *Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии  
им. Н.С.Курнакова РАН, Москва, Россия, ntuz@igic.ras.ru*

Одной из характерных особенностей кластерных анионов бора  $B_nH_n^{2-}$  ( $n = 6-10$ ), является их способность в присутствии сильных органических кислот присоединять протон с образованием соответствующих протонированных анионов  $B_nH_{n+1}^-$  [1]. В 70-х годах XX века при исследовании реакций кислотно-катализируемого замещения атомов водорода в клозо-декаборатном анионе  $B_{10}H_{10}^{2-}$  впервые высказано предположение о существовании протонированного интермедиата с высокой реакционной способностью – ундекагидродекаборатного аниона  $B_{10}H_{11}^-$  [2]. Присоединение протона к электронодефицитным кластерным анионам бора осуществляется за счёт образования дополнительных многоцентровых связей без изменения числа остовных электронов в кластере, поэтому такие структуры известны как «сверхэлектронодефицитные» [1].

В работе обобщаются результаты систематических квантовохимических расчётов геометрической и электронной структуры, изомерии, стабильности, частот нормальных колебаний и других молекулярных характеристик кластеров бора  $B_{10}H_{11}^-$  и  $B_{10}H_{12}$ . Все расчёты выполнены в рамках метода теории функционала плотности (B3LYP) с базисом 6-31G\*. Результаты исследования миграции протона в анионе  $B_{10}H_{11}^-$  важны для понимания закономерностей реакций комплексообразования с участием кластерных анионов бора [3]. Определённые тенденции в реакционной способности анионов  $B_{10}H_{10}^{2-}$  и  $B_{10}H_{11}^-$  могут быть объяснены в рамках анализа распределения зарядов на атомах по Малликену.

Анализ возможных положений протона  $H^*$  и его миграцией в  $B_{10}H_{11}^-$ , жёсткости остова и распределения зарядов на атомах бора, в значительной степени позволяет объяснить предпочтительное образование определённых комплексных соединений в ряде химических реакций, изученных нами ранее. Также проводится сопоставление с возможными положениями двух дополнительных протонов в  $B_{10}H_{12}$  и их миграцией, зарядами на атомах бора в  $B_{10}H_{12}$  и т.п. Выводы о характере миграции протона в  $H^*$  в  $B_{10}H_{11}^-$  хорошо согласуются с экспериментальными данными  $V^{11}$  ЯМР-спектроскопии растворов солей аниона  $B_{10}H_{11}^-$ . На основании расчётов обсуждаются вероятные механизмы образования позиционных изомеров комплекса  $[Cu_2(C_{13}H_9N)_4B_{10}H_{10}]$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 10-03-00470 и 11-03-01261), Совета при Президенте РФ по грантам и финансовой поддержке ведущих научных школ (грант НШ – 3321.2010.3).*

1. Н.Т. Кузнецов, К.А. Солнцев. *Химия неорганических гидридов: Сб. науч. тр. - М.: Наука, 1990, С.5*
2. В.Н. Мустяца, Н.А. Вотинова, К.А. Солнцев, Н.Т. Кузнецов. *Доклады академии наук, 1988, 301, № 6, 1396.*
3. В.К. Кочнев, В.В. Авдеева, Л.В. Гоева. *Ж. неорг. химии, 2011 (в печати).*

## ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И КООРДИНАЦИОННЫХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА С МЕЗО-АЗАПОРФИРИНАМИ

Стужин П.А.

*НИИ МГЦ Ивановского государственного химико-технологического университета, Иваново, Россия  
stuzhin@isuct.ru*

Вследствие ключевой роли комплексов Fe-порфиринов в фундаментальных природных биохимических процессах и широкому потенциалу практического применения их синтетических аналогов (например, мезо-тетраарилпорфиринов и фталоцианинов) исследования в области координационной химии комплексов железа с тетрапиррольными макроциклами остаются чрезвычайно актуальными. Замещение в тетрапиррольном макроцикле оказывает сильное влияние на его взаимодействие с координирующим атомом железа и определяет особенности свойств различных координационных форм, различающихся спиновым и окислительным состоянием.

В докладе с учетом недавно полученных данных [1,2] анализируется влияние эффекта введения атомов азота в мезо-положения порфиринового макроцикла, а замещения и аннелирования в  $\beta$ -положениях его пиррольных колец на свойства комплексов железа. При последовательном мезо-азазамещении увеличивается устойчивость низкоспиновых комплексов  $Fe^{II}$ , органометаллических  $\sigma$ -арильных комплексов  $Fe^{III}$ , а также стабилизируется промежуточное спиновое состояние  $S=3/2$  в пентакоординационных ацидокомплексах  $Fe^{III}$ . При этом, вследствие энергетической близости состояний

$S=3/2$  и  $S=5/2$ , на их относительную стабилизацию оказывают большое влияние сольватационные факторы. Показано, что наряду с электронными эффектами заместителей в мезо- и  $\beta$ -положениях, на свойства и устойчивость биядерных  $\mu$ -мостиковых комплексов важное влияние могут оказывать также пространственные эффекты периферических групп. Комплексы мезо-тетраазапорфиринов с  $Fe^{III}$  и  $Fe^{IV}$  отличаются повышенной электрофильностью, что может быть перспективно для их использования в катализе. При аннелировании  $\pi$ -дефицитных гетероциклов наблюдается дальнейшее усиление  $\pi$ -акцепторных свойств порфиразинового макроцикла, что делает возможным образование анион-радикальных форм комплексов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты РФФИ № 10-03-00967 и 10-03-01069).*

1. P.A. Stuzhin, S.E. Nefedov, R.S. Kumeev, A. Ul-Haque, V.V. Minin, S.S. Ivanova, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 4802-4913 (DOI: 10.1021/IC9012075).
2. P.A. Stuzhin, A. Ul-Haq, S.E. Nefedov, R.S. Kumeev, O.I. Koifman, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2011, DOI: 10.1002/ejic.201100112

### ВЛИЯНИЕ РАСШИРЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ПРИ ПЕРЕХОДЕ ОТ ФТАЛОЦИАНИНОВ К ТЕТРААНТРАХИНОНПОРФИРАЗИНАМ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Попова Т.Е.<sup>1</sup>, Захарова Г.В.<sup>2</sup>, Губарев Ю.А.<sup>1</sup>, Лебедева Н.Ш.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии растворов Российской академии наук, [ter@isc-ras.ru](mailto:ter@isc-ras.ru)*

<sup>2</sup>*Центр фотохимии Российской академии наук*

Актуальной задачей современной органической химии является создание препаратов для фотодинамической терапии на основе производных фталоцианинов и порфиразинов. Перспективным является расширение сопряженной ароматической системы макрогетероцикла за счет конденсации нафтахиноновых колец с бензольными фрагментами порфиразинов, полученные тетраантрахинонпорфиразины (ТАП) будут иметь более протяженную сопряженную  $\pi$ -систему по сравнению с фталоцианинами, что обеспечит изменение фото- физических и химических свойств.

Целью настоящего исследования являлось оценка влияния расширения ароматической системы при переходе от фталоцианинов к тетраантрахинонпорфиразином на физико-химические свойства макрогетероциклических соединений.

В качестве объектов выбраны: алюминиевые комплексы сульфопроизводных фталоцианина ( $ONaIPc(SO_3Na)_4$ ) и тетраантрахинонпорфиразина ( $ONaITAP(SO_3Na)_4$ ).  $ONaIPc(SO_3Na)_4$  используется в качестве препарата для ФДТ («Фотосенс»).

Оба водорастворимых макрогетероцикла одному из основных требований, предъявляемых к фотосенсибилизаторам для ФДТ – эффективно поглощают в дальневолновом диапазоне. Как было показано ранее [1]  $ONaIPc(SO_3Na)_4$  в водных средах формирует димерные структуры за счет Н-связывания между гидроксильными группами молекул фталоцианина.

Анализ электронных спектров поглощения  $ONaITAP(SO_3Na)_4$  показал, что гидроксоалюминий тетраантрахинонпорфиразины склонны к ассоциации в водных средах и димеризуются по  $\pi$ - $\pi$  типу.

Положительной характеристикой является устойчивость исследуемого ТАП к фотолизу. Было установлено, что при облучении УФ светом в течение 3 часов интенсивность поглощения ТАП не изменялась, в то время как по данным [2] фотолиз водорастворимых фталоцианинов в аналогичных условиях протекал от 1.5 до 50% в зависимости от количества периферийных сульфо-групп. С помощью лазерной импульсной установки было установлено, что гидроксоалюминий тетраантрахинонпорфиразин, по сравнению с сульфозамещенным гидроксоалюминий фталоцианином имеет большее время жизни в возбужденном триплетном состоянии, но более низкий квантовый выход триплетного состояния.

Таким образом, проведенное исследование позволило показать, что алюминиевый комплекс сульфозамещенного водорастворимого тетраантрахинонпорфиразина является химически и фотостабильным соединением, эффективно поглощающим свет в дальневолновом диапазоне (Q-полоса 690 нм). Сульфозамещенный гидроксоалюминий тетраантрахинонпорфиразин способен генерировать синглетный кислород и может быть рекомендован в качестве потенциального ФС для ФДТ.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 09-03-00296-а.*

1. N. Sh. Lebedeva. // Russian Chemical Bulletin, International edition, Vol. 53, № 12, 2004, 2674 – 2683.
2. Ozoemena K., Kuznetsova N., Nyokong T. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2001. V.139. P.217

## КОМПЛЕКСЫ СО СВЯЗЬЮ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЙ - D-ПЕРЕХОДНЫЙ МЕТАЛЛ

Карпов А.В.<sup>1</sup>, Трифонов А.А.<sup>1</sup>, Любов Д.М.<sup>1</sup>, Фукин Г.К.<sup>1</sup>, Шавырин А.С.<sup>1</sup>,  
Дж. Джимбастьяни<sup>2</sup>, А. Россин<sup>2</sup>

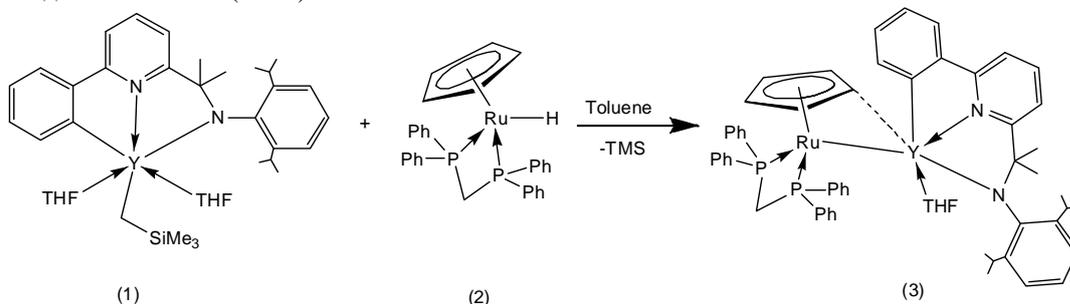
<sup>1</sup>Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

<sup>2</sup>Институт химии металлоорганических соединений, Флоренция, Италия

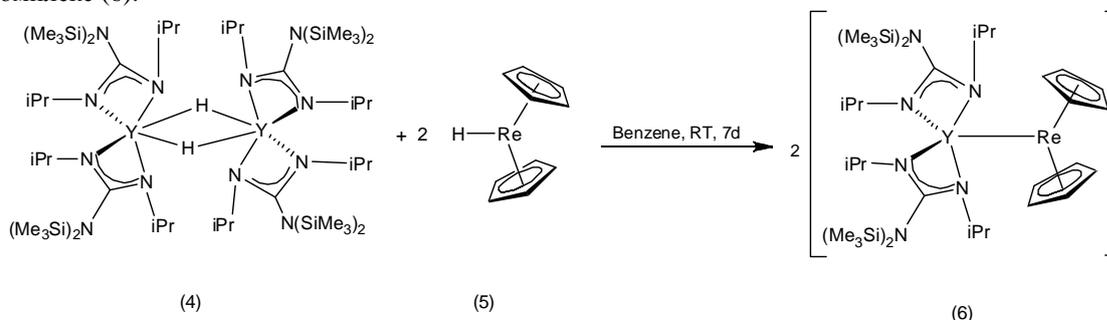
Alexander-VI-K@rambler.ru

Изучение связи металл – металл представляет интерес как с фундаментальной точки зрения, так и с прикладной. Эти соединения могут быть использованы для получения новых магнитных материалов и новых каталитических систем. Целью данной работы является синтез и изучение строения и свойств комплексов, содержащих валентные связи металл – металл. В качестве синтетического подхода были выбраны: реакция Вязанкина – Разуваева, реакции взаимодействия гидридов редкоземельных и d-переходных металлов и обменные реакции взаимодействия гетеробиметаллических комплексов d-переходных металлов с галогенсодержащими комплексами редкоземельных металлов.

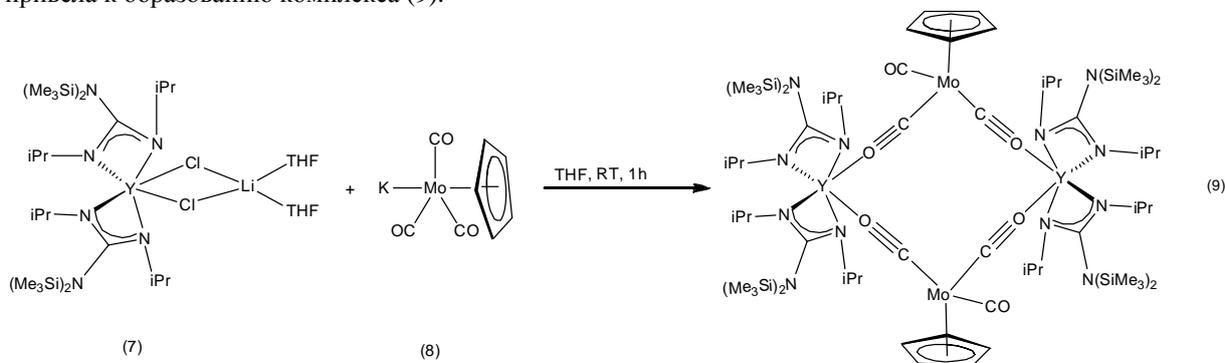
При взаимодействии арил-алкильного комплекса иттрия  $N_2^{Ph}Y(CH_2SiMe_3)(THF)_2$  (1) с комплексом рутения  $CrRuH(dppm)$  (2) по реакции Вязанкина – Разуваева был получен первый гетеробиметаллический комплекс (3), содержащий валентную связь между ранним и поздним d-переходным металлом (Y-Ru).



Взаимодействием бисуанидинатгидридного комплекса иттрия (4) с циклопентадиенилгидридным комплексом рения (5) в бензоле при комнатной температуре был получен гетеробиметаллический комплекс (6).



Реакция гетеробиметаллического комплекса  $Cr(CO)_3Mo-K$  (7) с бисуанидинатхлоридом иттрия (8) привела к образованию комплекса (9).



**БИС-(2,3,4-ТРИГИДРОКСИФЕНИЛАЗО)-БЕНЗИДИН КАК РЕАГЕНТ ДЛЯ  
ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ(II)**

Алиева Р.А., Абилова У.М., Чырагов Ф.М.  
Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан  
u.abilova@mail.ru

Определение микроколичеств палладия(II) в стандартных и природных объектах до сих пор представляет аналитический интерес и наиболее перспективным является спектрофотометрический метод [1-3]. Ионы палладия(II) относятся к ионам металлов с частично заполненными d-орбиталями и имеют склонность образованию прочны комплексов с кислородом и азосодержащими реагентами [3].

Изучено комплексообразование палладия(II) с бис-(2,3,4-тригидроксифенилазо)-бензидином (R) и разработана методика фотометрического определения палладия(II) в почве. С этой целью синтезировано азосоединение на основе пирогаллола-бензидином и было изучено комплексообразование Pd(II) и R. Установлено что при взаимодействии Pd(II) с R образуется окрашенное комплексное соединение с максимальным светопоглощением при 364 нм, а сам 315 нм. Максимальный выход комплекса наблюдается при pH=3. Для полного связывания ионов Pd(II) в комплекс Pd(II)-R необходима четырехкратный молярный избыток бис-(2,3,4-тригидроксифенилазо)-бензидина. Комплекс образуется в течение 5 минут или при нагревании до 40<sup>0</sup>С после смешивания растворов Pd(II) и R, и устойчив в течение более суток и при нагревании до 100<sup>0</sup>С. Состав комплекса изучали методами изомолярных серий, относительного выхода Старика-Барбанеля и сдвига равновесия. Все три метода показали что соотношения компонентов Pd(II):R=1:2. Молярный коэффициент светопоглощения комплекса при  $\lambda_{\text{орт}}$  равен  $1,75 \cdot 10^4$ . Подчиняемость закону Бера наблюдается в интервале концентраций 5,3-127,68 мкг Pd(II) в 25 мл. Изучено влияние посторонних ионов на фотометрическое определение палладия(II) с бис-(2,3,4-тригидроксифенилазо)-бензидином. Установлено что определению Pd(II) не мешают (кратные количества): щелочные металлов (3000), Mg(4700), Ca(II) (2000), Ba(II) (650), Sr(II) (550), Zn(II) (460), Cd(II) (400), Mn(II) (310), Ni(II), Pb(II), Co(II) (160), Sm(III), Dy(III) (100), Bi(II) (80), Cu(II) (80), Fe(III), Sn(II) (10). Мешающие влияние ионов Cu(II), Fe(III), Sn(II) преодолено с помощью маскирующих веществ – аскарбиновой и щавелевой кислот.

Разработанная методика была применена для определения палладия(II) в искусственных смесях и в почве. Были проанализированы пробы почвы, взятые около Кабалинской РЭС. Установлено, что анализируемая почва содержит  $6,68 \cdot 10^{-3}\%$  палладия, среднее стандартное отклонение при определении не превышает – 0,135.

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. 290с.
2. Аналитическая химия платиновой группы. Под ред. Золотова Ю.А., Варшал Г.М., Иванова В.М. М.: УРСС, 2003. 306 с.
3. Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г. Новые органические реагенты в анализе благородных металлов. Москва: «Металлургия»1982, 72 с.

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ТРИМЕТИЛЕНДИАМИНТЕТРАУКСУСНОЙ И  
ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИНТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТ  
С ИОНАМИ ЦИНКА, КОБАЛЬТА(II) И НИКЕЛЯ(II)**

Гриджин С.Н.<sup>1</sup>, Горболетова Г.Г.<sup>1</sup>, Базанов М.И.<sup>1</sup>, Пырзу Д.Ф.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

<sup>2</sup> Ивановский государственный университет, Иваново, Россия  
sergei\_gridchin@mail.ru

Среди комплексонов, имеющих наибольшее практическое значение, особое место занимают производные этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты. Вследствие удачного сочетания и взаимного расположения в молекуле донорных центров это соединение оказалось одним из наиболее эффективно действующих универсальных комплексонов, нашедших широкое применение в различных областях технологии, аналитической химии, медицины. В то же время, этот лиганд характеризуется низкой селективностью комплексообразования. Одним из перспективных направлений повышения избирательности комплексообразования по отношению к некоторым катионам является увеличение числа метиленовых звеньев между атомами азота и введение в этот фрагмент функциональных групп, содержащих донорные атомы.

В настоящей работе методами потенциометрии, спектрофотометрии и калориметрии исследованы процессы кислотно-основного взаимодействия в водных растворах триметилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной и гексаметилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислот и комплексообразования этих соединений с ионами цинка, кобальта(II) и никеля(II). При 298.15 К в интервале значений ионной силы 0.1–1.0 моль/л определены величины констант и тепловых эффектов исследованных равновесий. Полученные результаты сопоставлены с соответствующими данными для ряда родственных комплексонов – 2-гидроксипропилен-1,3-диамин-N,N,N',N'-тетрауксусной, этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной, нитрило-N,N,N-триуксусной, имино-N,N-диуксусной, N-метилимино-N,N-диуксусной и N-(β-гидроксиэтил)имино-N,N-диуксусной кислот – с учетом специфики строения указанных лигандов. Проанализировано влияние природы и концентрации «фонового» электролита на протолитические и координационные равновесия. Рассчитаны стандартные термодинамические характеристики ( $\lg K^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ) соответствующих реакций.

В ходе вспомогательного исследования выполнен расчет энергетических характеристик, электронного и пространственного строения изолированных молекул и ионов ряда моно- и диаминных комплексонов. Рассмотрены особенности реализации системы сопряженных внутримолекулярных водородных связей. Показано наличие структурной преемственности между моноаминными комплексонами ряда метилиминодиуксусной кислоты и алкилендиаминтетрауксусными кислотами с «развернутым» типом строения центрального фрагмента. Полученные данные сопоставлены с результатами структурных и термодинамических исследований комплексонов в водных растворах и в кристаллическом состоянии.

*Работа выполнена в рамках НИИ МГЦ ИГХТУ и НИИ ТуК ИГХТУ при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (госконтракты № 02.740.11.0253 и П-1360) и АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» на 2009-2011 годы (код проекта 2.1./14169).*

#### **КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ С ПЕРЕНОСОМ ПРОТОНОВ ТЕТРА(4–ТРЕТ–БУТИЛ)ФТАЛОЦИАНИНА В СИСТЕМЕ АЗОТСОДЕРЖАЩЕЕ ОСНОВАНИЕ – ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД**

Кузмина Е.Л., Петров О.А., Майзлиш В.Е.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново  
e-mail: poa@isuct.ru*

Исследовано кислотно-основное взаимодействие (КОВ) тетра(4- *трет*-бутил)фталоцианина ( $H_2PcBu_4^+$ ) с *n*-бутиламином (*трет*-бутиламином, диэтиламином) в среде диметилсульфоксида. Установлено, что в присутствии азотсодержащего основания  $H_2PcBu_4^+$  проявляет свойства двухосновной NH-кислоты и образует кинетически устойчивые комплексы с переносом протонов (КПП). Обнаружено, что образование КПП  $H_2PcBu_4^+$  с *n*-бутиламином характеризуется высокими скоростями, не позволяющими измерить их обычными кинетическими методами. Напротив, перенос протонов NH-групп от  $H_2PcBu_4^+$  к *трет*-бутиламину и диэтиламину относится к числу чрезвычайно медленных процессов ( $k^{298} \approx 0.2 - 2.0 \times 10^{-6}$  л/(моль<sup>2</sup> с<sup>2</sup>)). При этом реакция описывается суммарным кинетическим уравнением третьего порядка. Показано, что замена близкого по основности диэтиламина на *трет*-бутиламин приводит к уменьшению скорости КОВ в ~ 10 раз на фоне роста  $E_a$  и  $\Delta S$  процесса.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 10-03-00305-а).*

#### **ОБРАЗОВАНИЕ И УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ С ПЕРЕНОСОМ ПРОТОНОВ 2,3,7,8,12,13-ГЕКСА(МЕТА-ТРИФТОРМЕТИЛФЕНИЛ)БЕНЗО- ПОРФИРАЗИНА В СИСТЕМЕ АЗОТСОДЕРЖАЩЕЕ ОСНОВАНИЕ – БЕНЗОЛ**

Кузмина Е.Л., Петров О.А.,

*Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново  
e-mail: poa@isuct.ru*

Исследовано состояние 2,3,7,8,12,13-гекса(мета-трифторметилфенил)порфиразина ( $H_2TarMB(C_6H_4CF_3)_6$ ) в системе бензол – пиридин (2-метилпиридин, морфолин, бензиламин, *n*-бутиламин, *трет*-бутиламин, диэтиламин, триэтиламин, пиперидин). Показано, что в присутствии *n*-бутиламина и пиперидина  $H_2TarMB(C_6H_4CF_3)_6$  ведет себя как двухосновная NH-кислота и образует с азотсодержащими основаниями комплексы с переносом протонов (КПП), которые подвергаются распаду с течением времени с образованием низкомолекулярных бесцветных продуктов. Кинетически контролируемый процесс образования КПП характеризуется необычно низкими значениями констант

скоростей ( $k^{298} = 0.5 - 0.6 \times 10^{-6}$  л/(моль с)) и достаточно высокими значениями  $E_a$  процесса (~ 65 кДж/моль). Установлено, что замена *n*-бутиламина на близкий по основности пиперидин не оказывает влияния на скорость и активационные параметры процесса. Обнаружено, что образование КПП  $H_2TarMB(C_6H_4CF_3)_6$  с пиридином (2-метилпиридином, морфолином, бензиламином, *трет*-бутиламином, диэтиламином, триэтиламином) в бензоле не наблюдается.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 10-03-00305-а).

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА *О*-СЕМИХИНОНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА

Арапова А.В.<sup>1</sup>, Смирнова Н.Н.<sup>2</sup>, Скородумова Н.А.<sup>1</sup>, Бубнов М.П.<sup>1</sup>, Абакумов Г.А.<sup>1</sup>

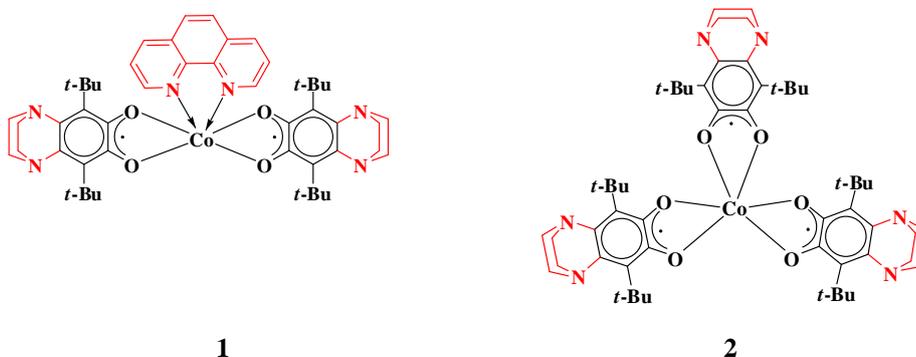
<sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

<sup>2</sup>Научно-исследовательский институт химии

Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

av\_arapova@iomc.ras.ru

Методом адиабатической вакуумной калориметрии изучена теплоемкость (1,10-фенантролин)бис(4,5-(*N,N*-пиперазин-1,4-ди-ил)-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензосемихинон)ко-бальта (**1**) и *трис*(4,5-(*N,N*-пиперазин-1,4-ди-ил)-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензосемихинон)ко-бальта (**2**) в интервале 7–330(350) К.



По экспериментальным данным о  $C_p^o = f(T)$  рассчитаны термодинамические функции изученных комплексов: энтальпия, энтропия и функция Гиббса нагревания от  $T \rightarrow 0$  К до  $T = 330(350)$  К.

Температурная зависимость теплоемкости комплекса **1** не имеет аномалий, в случае комплекса **2** в области 40–58 К наблюдается аномальное отклонение теплоемкости от нормального хода (максимальное отклонение отмечено при  $T = 48.7$  К), энтальпия аномалии  $118 \pm 10$  Дж/моль. По данным магнетохимических исследований комплекс **1** находится в высокоспиновом состоянии во всем изученном температурном интервале, а в комплексе **2** имеет место антиферромагнитное взаимодействие между парамагнитными центрами в молекулах комплекса.

Проведен анализ низкотемпературной теплоемкости исследованных комплексов на основе теории теплоемкости твердых тел Дебая и ее мультифрактального обобщения. Найденные значения фрактальной размерности  $D = 1.6$  для **1** и  $1.8$  для **2** свидетельствуют о преимущественно слоистом строении этих комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 10-03-00788, 11-03-97066), гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ (НШ-7065.2010.3), Программ фундаментальных исследований Президиума РАН (№№ 18, 21).

### КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ВАНАДИЯ С 2-АМИНО-1-МЕТИЛБЕНЗИМИДАЗОЛОМ

Кадирова З.Ч., Рахмонова Д.С., Парпиев Н.А., Ахмадалиева Н.А., Шарипов Х.Т., Джураев Ш.

Национальный университет Узбекистана, Ташкент, Узбекистан  
Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан  
zuhra\_kadirova@yahoo.com

Комплексы ванадия привлекают интерес в последние годы из-за инсулиноподобного действия соединений ванадия и участия ионов ванадия в процессах фиксации азота, а также в качестве

катализаторов для многих химических процессов. Атом ванадия может иметь различные координационные числа и образовывать многообразные составы с различными конфигурациями центрального атома в разных степенях окисления.

Целью работы было получение и изучение свойств разнометалльных комплексных соединений на основе 2-амино-1-метилбензимидазола (МАБ) и некоторых биометаллов (ванадия, кобальта, меди и никеля). В качестве исходных для синтеза комплексов использовали  $[V_4O_{12}](MAБ+H)_4 \cdot 6H_2O$  и ацетаты меди (II), кобальта (II), никеля (II). Методом РСА расшифрована структура  $[V_4O_{12}](MAБ+H)_4 \cdot 6H_2O$  и установлено, что кристаллы построены из комплексных анионов тетраоксиванадата и протонированных катионов МАБ. Ванадий в составе циклического тетраоксиванадатного аниона имеет тетраэдрическую конфигурацию. Для структуры характерна широкая сеть межмолекулярных водородных связей с участием молекул кристаллогидратной воды.

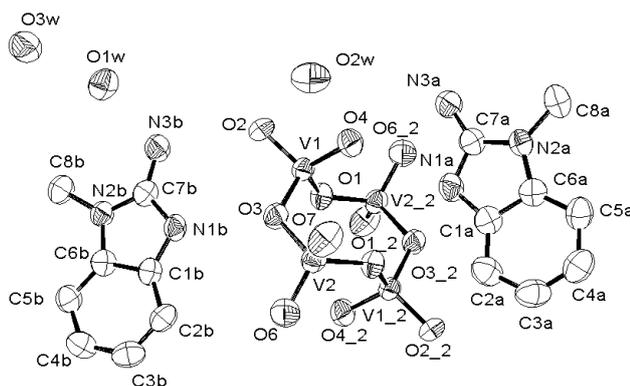


Рис. Кристаллическая структура  $[V_4O_{12}](MAБ+H)_4 \cdot 6H_2O$

При образовании смешаннометалльных координационных соединений на основе тетраванадата бензимидазолия и ацетатов кобальта, меди, никеля образуются комплексные соединения постоянного состава, устойчивые на воздухе и плохо растворимые в полярных и неполярных растворителях. Установлен состав и строение полученных соединений, на основании анализа ИК-спектров установлены координационные центры в молекулах лиганда и доказано циклическое строение поливанадатного аниона. Синтезированные соединения могут служить прекурсорами для создания наноразмерных катализаторов на основе оксидов ванадия и переходных металлов.

## ВЛИЯНИЕ ТИО-, ДИТИО- И В-ЗАМЕЩЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ БИС ХЕЛАТОВ ZN(II)

Короженцев В.В., Вовна В.И., Доценко А.А., Осьмушко И.С.  
Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия  
korochen@vido.dvfu.ru

Методами квантовой химии (метод теории функционала плотности (DFT)) и фотоэлектронной спектроскопии исследованы закономерности влияния тио- и дитиозамещения, а так же в-замещения на электронную структуру и фотоэлектронные спектры ацетилацетоната Zn(II). С целью выбора оптимального базисного набора для исходного соединения  $Zn(Asc)_2$ , были проведены расчеты в базисных наборах. Анализ изменений геометрических параметров, полной энергии, затраченного расчетного времени обосновал решение использовать базисный набор Ахлрича def2-TZVPP [1]. Получены данные по изменению геометрических параметров, эффективных зарядов на атомах, энергии и составу молекулярных орбиталей (МО) при тио- и дитиозамещениях, а так-же при в-замещении групп  $CH_3$  на  $CF_3$  группы.

Валентная оболочка  $Zn(Asc)_2$  при симметрии  $D_{2d}$  включает 34 заполненные орбитали:  $a_1 - 9$ ,  $a_2 - 2$ ,  $b_1 - 3$ ,  $b_2 - 9$ ,  $e - 11$ . Пять заполненных Zn 3d- АО по расчетным данным дают преимущественные вклады в следующие МО:  $dxz$ ,  $dyz$  - в  $4e$  (37%) и  $6e$  (34%);  $dx^2-y^2$  - в  $1b_1$  (91 %);  $dz^2$  - в  $6a_1$  (60%);  $dxy$  - в  $6b_2$  (65%). Замена одного атома O на S в  $Zn(Sasc)_2$  понижает симметрию комплекса, что приводит к снятию вырождения  $e$ -орбиталей. Расщепление вырожденных  $p$ -орбиталей вызвано следующими причинами: различными вкладами  $S3p$  и  $O2p$  в  $p$ -(b) и  $p$ -(a) орбитали; из-за преимущественной локализации МО на  $S3p$ -орбиталях усиливается антисвязывающее для  $p$ -(b), и связывающее для  $p$ -(a) орбиталей взаимодействие лиганд – лиганд; вклады  $4s$ -АО цинка в  $p$ -(a) и  $4p$ -АО в  $p$ -(b) вызывают более значительную ковалентную стабилизацию  $p$ -(a) орбитали. При незначительной дестабилизации (от 0,1 до

0,4 эВ) трех верхних пар МО -  $p_3$ ,  $p_-$  и  $p_+$  в  $Zn(Sacac)_2$ , дестабилизация энергии двух  $p_2$ -орбиталей составляет 1,3 эВ. Это обусловлено энергиями  $p$ - и  $n$ -орбиталей карбонильной и тиокарбонильной групп – так, замещение в молекуле ацетона  $O=C(CH_3)_2$  кислорода на серу приводит к дестабилизации  $n$ -уровня на 1,1 эВ, а  $p$  – на 2,3 эВ [2].

Замещение в каждом лиганде одной  $CH_3$  группы на  $CF_3$  приводит к стабилизации всех рассматриваемых орбиталей на 0,7 – 1,0 эВ при сохранении их последовательности, при полном замещении  $CH_3$  на  $CF_3$  величина стабилизации всех уровней приблизительно удваивается. Причинами стабилизации энергий МО являются индуктивный эффект и эффект поля. Так как все МО стабилизируются на одинаковую величину, преобладающим является эффект поля.

Соотнесение экспериментальных ЭИ состояниям ионов в соответствии с последовательностью рассчитанных орбиталей Кона-Шема позволили определить значения дефекта Купманса для  $p$ - и  $n$ -орбиталей и установить, что отклонения рассчитанных энергий от ЭИ для  $n$ -орбиталей превышают соответствующие значения для  $p$ -электронов, эта закономерность наблюдается для всех в-дикетонатных комплексов  $s$ - и  $p$ -элементов. Корреляционное соотношение экспериментальных и расчетных энергий МО Кона-Шема, построенное на значениях для рассмотренных соединений позволили провести отнесение уровней, следующих за  $p_2$ -орбиталями.

1. <https://bse.pnl.gov/bse/portal>

2. В.И.Нефедов, В.И. Вовна Электронная структура органических и элементоорганических соединений. М.: Наука, 1989. 199 с.

## ВЛИЯНИЕ ТИО- И ДИТИО-ЗАМЕЩЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ $Ni(acac)_2$

Короженцев В.В., Вовна В.И., Комиссаров А.А., Львов И.Б.

Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

*korochen@vido.dvfu.ru*

Методами квантовой химии (метод теории функционала плотности DFT, B3LYP, 6-311G) и фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) исследованы закономерности влияния тио- и дитиозамещения на электронную структуру и фотоэлектронные спектры ацетилацетоната  $Ni(II)$ . Определены геометрия комплексов, энергии и состав молекулярных орбиталей (МО), локализация электронной плотности на атомах, изучена природа соответствующих полос фотоэлектронных спектров бис- в- дикетонатов  $Ni$ .

Сложная электронная структура  $Ni(acac)_2$  (группа симметрии  $D_{2h}$ ), характеризуется совокупностью МО, представляющих собой комбинации соответствующих по симметрии АО металла ( $d_{xy}(b_{1g})$ ,  $d_{xz}(b_{2g})$ ,  $d_{yz}(b_{3g})$ ,  $d_z2(a_g)$ ,  $d_{x^2-y^2}(a_g)$ ) и лигандных орбиталей:  $p_3(b_{3g}+b_{1u})$ ,  $n_-(b_{3u}+b_{1g})$ ,  $n_+(a_g+b_{2u})$ ,  $p_2(b_{2g}+a_u)$ . Расчетные и экспериментальные результаты показывают значительный вклад четырех  $d$ -орбиталей металла в соответствующие им по симметрии верхние занятые МО. Чистая нечетная  $_3(b_{1u})$ -орбиталь локализована в основном на атомах С в  $g$ -положениях (50 %) и на атомах О, а орбитали  $n_-$  и  $n_+$  локализованы преимущественно на атомах О (70-76%). Орбитали  $p_2$  локализованы на атомах О и С<sub>в</sub>, вклады атомов О составляют 62%.

Тиозамещение приводит к стабилизации металлических  $d$  орбиталей, в результате влияния эффекта поля из-за изменения зарядов на металле и атомах кислорода и серы. Энергия орбиталей  $p_3$  практически не изменяется. Разнонаправленное изменение энергии двух  $n_-$ -орбиталей, локализованных в основном на атомах серы вызвано следующими причинами. Во-первых, преобладающий вклад в обе МО  $S3p$ -орбиталей усиливает для  $n_-(b)$  антисвязывающее, а для  $n_-(a)$  – связывающее взаимодействие лиганд – лиганд. Во - вторых, различный вклад  $d$ -орбиталей никеля (II) - верхняя антисимметричная  $n_-(b)$  полностью лигандная, в то время как вклад в нижнюю  $n_-(a)$  орбиталь металлической  $d_{xy}$  составляет (14%), что приводит к дополнительной стабилизации  $n_-(a)$  орбитали. В-третьих, вклады  $S3p$  и  $O2p$  в  $n_-(b)$  составляют 80% и 10%, а в  $n_-(a)$  52% и 11% соответственно, что так же приводит к различному изменению энергий орбиталей.

При дитиозамещении локализация чисто лигандной  $n_-(b_{3u})$  на атомах серы (92%) вызвала ее дестабилизацию в сравнении с  $n_-(b_{3u})$   $Ni(Acac)_2$  на 0,50 эВ и инверсию с  $_3(b_{1u})$ . Дестабилизация двух  $p_2$  МО составляет 1,74 и 1,52 эВ относительно аналогичных уровней кислородного аналога. Более сложные изменения при замещении всех атомов кислорода на серу наблюдаются для  $n_-(b_{2u})$  и  $n_+(a_g)$ , локализованных на атомах серы по расчетным результатам соответственно на 90% и 52%. Увеличение энергии для  $n_+(b_{2u})$  орбитали, имеющей узловую поверхность между атомами серы двух циклов, равно 0,60 эВ, тогда как для связывающей МО  $n_+(a_g)$  значение дестабилизации составило 0,41 эВ. Наблюдаемые различия в сдвигах двух  $n_+$ -уровней обусловлены суммой взаимодействия межлигандного и связывающего взаимодействия  $n_+$ -орбиталей с АО никеля. Вклад  $d$ -орбитали  $Ni$  в  $n_+(a_g)$  оставляет 39%. Корреляционное соотношение экспериментальных и расчетных энергий МО Кона-Шема, построенное на значениях дефекта Купманса, позволили провести новое отнесение уровней рассмотренных соединений.

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ Sn(II) С L-ЦИСТЕИНОМ И L-ГЛИЦИНОМ

Новикова Г.В., Петров А.И., Сталоворова Н.А.  
Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия  
[galina-n@mail.ru](mailto:galina-n@mail.ru)

Изучение комплексов металлов с биолигандами важны для лучшего понимания процессов происходящих в живом мире. В литературе отсутствуют сведения о комплексообразовании олова(II) с аминокислотами, упоминается только одно соединение с производным цистеина. Это связано с гидролизом Sn(II) и окислением олова(II) до олова(IV), вследствие чего, целью работы является синтез комплексных соединений олова(II) с L-глицином (HGly) и L-цистеином (H<sub>2</sub>Cys) и установление способов координации лиганда к металлу.

Комплексные соединения были исследованы с помощью йодометрического титрования, термографического анализа и ИК-спектроскопии. Полуколичественный анализ на олова(II) и серу проводили для соединения Sn(L-Cys) рентгенофлуоресцентным методом на приборе Advant'X фирмы ARL с использованием программы UNiQuant, а также на атомно-эмиссионном спектрометре icap 6500 производство Thermo. Квантово-химические расчеты проводились в программе GAMESS US 2010 (R2) методом DFT/RPBE. Базис для Sn – Lanl2DZ, для S,N,C,O,H – 6-311++(2d,2p). В виду того, что реакция комплексообразования протекает в водной фазе, были проведены расчеты с учетом неспецифической сольватации. Для ее учета был использован метод C-PCM, для олова использовали Ван-дер-Ваальсов радиус, равный 2,17 Å.

Соединение Sn(L-Cys) серо-розового цвета было выделено в кристаллическом виде, определены параметры его кристаллической решетки: a=6,313Å, b=7,581Å, c=5,624Å, β=92,57°, α=γ=90°, V=623Å<sup>3</sup>. Согласно результатам ИК-спектроскопии, в соединении Sn(L-Cys) цистеин выступает как трехдентатный лиганд и координация с металлом осуществляется по средствам атомов кислорода COO<sup>-</sup>-группы, азота NH<sub>2</sub>-группы и серы SH-группы. Sn(L-Gly)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O выделить в кристаллическом виде не удалось. Сравнение ИК-спектров HGly и комплексной соли показало N,O-хелатирование глицина. Лиганды располагаются относительно комплексообразователя в транс-положении. Молекула воды находится между атомом кислорода одного глицина и атомом азота другого, а между ними образуется водородная связь. Для наиболее выгодного по энергии изомера Sn(L-Cys) и Sn(L-Gly)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O были теоретически рассчитаны ИК-спектры, которые согласуются с экспериментальными данными.

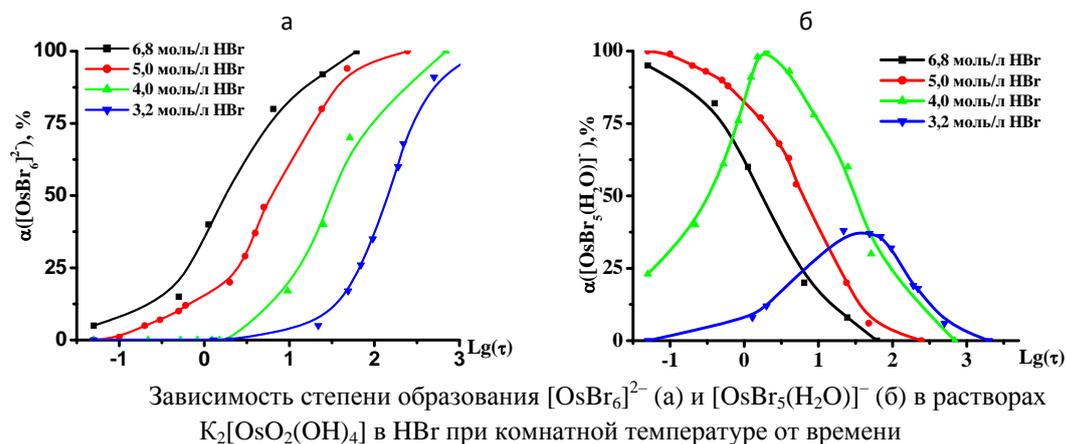
Таким образом, синтезировано два соединения олова(II) с цистеином и глицином состава Sn(L-Cys) и Sn(L-Gly)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, установлены способы координации аминокислоты в каждом соединении.

ПОВЕДЕНИЕ K<sub>2</sub>[OsO<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>] В РАСТВОРАХ БРОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

Рудницкая О.В., Култышкина Е.К., Гаязова Р.Р.  
Российский университет дружбы народов, Москва, Россия  
[orudnitskaya@rambler.ru](mailto:orudnitskaya@rambler.ru)

Галогеноводородные кислоты широко используются в препаративной и аналитической химии осмия, а K<sub>2</sub>[OsO<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>] часто применяется в качестве исходного препарата при синтезе различных координационных соединений осмия. Однако сведения о поведении K<sub>2</sub>[OsO<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>] в кислотах немногочисленны и в ряде случаев противоречивы.

Спектрофотометрическим методом изучено восстановление K<sub>2</sub>[OsO<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>] (C<sub>Os</sub> = 1,6·10<sup>-3</sup> моль/л) в растворах 0,3 – 7 моль/л HBr при 20, 50 и 90°C, установлены химические формы осмия и закономерности их превращений.



Определяющими факторами, влияющими на характер и скорость восстановления бромосоединения осмия(VI), являются концентрация  $\text{HBr}$  и температура. Так, если при  $C_{\text{HBr}} \geq 5$  моль/л полное восстановление  $\text{Os(VI)}$  происходит при комнатной температуре уже во время приготовления растворов, то в 0,7 моль/л  $\text{HBr}$  при нагревании при  $90^\circ\text{C}$  в течение 21 ч восстанавливается только 20% осмия(VI).

При  $C_{\text{HBr}} \geq 3$  моль/л конечным продуктом восстановления являются  $[\text{OsBr}_6]^{2-}$ -ионы. Скорость их образования увеличивается с ростом  $C_{\text{HBr}}$  и температуры, так  $\tau_{1/2}$   $[\text{OsBr}_6]^{2-}$ -ионов в 6,8 моль/л  $\text{HBr}$  составляет 2 ч при комнатной температуре и 12 мин при  $50^\circ\text{C}$ , в 5,0 моль/л  $\text{HBr}$  – 5 ч и 15 мин, а в 3,2 моль/л  $\text{HBr}$  – 150 ч и 50 мин, соответственно. Представленные кинетические зависимости степени образования  $[\text{OsBr}_6]^{2-}$ -ионов наглядно демонстрируют эту зависимость от  $C_{\text{HBr}}$ .

В 3-7 моль/л  $\text{HBr}$  начальный продукт восстановления –  $[\text{OsBr}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$ -ионы. В 5-7 моль/л  $\text{HBr}$  максимальная их концентрация наблюдается в свежеприготовленных растворах, затем, по мере образования  $[\text{OsBr}_6]^{2-}$ -ионов, уменьшается до нуля. В 3-4 моль/л  $\text{HBr}$  скорость восстановления  $\text{Os(VI)}$  значительно ниже, поэтому содержание  $[\text{OsBr}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$ -ионов вначале растет, а затем падает до нуля.

Уменьшение концентрации  $\text{HBr}$  ниже 2 моль/л приводит к появлению в растворах третьей формы бромосоединения осмия(IV), имеющей зеленый цвет и ЭСП с  $\lambda_{\text{max}} = 260, 420$  нм. В разбавленных по  $\text{HBr}$  растворах эта форма становится доминирующей. Нагревание приводит не только к ускорению процесса, но и к смещению равновесия в сторону образования  $[\text{OsBr}_6]^{2-}$ -ионов.

### СТРОЕНИЕ ДЕКАХЛОРО $\mu$ -ОКСОДИОСМАТА(IV) АММОНИЯ $(\text{NH}_4)_4[\text{Os}_2\text{OCl}_{10}]$

Рудницкая О.В.<sup>1</sup>, Култышкина Е.К.<sup>1</sup>, Стороженко М.С.<sup>1</sup>, Сташ А.И.<sup>2</sup>

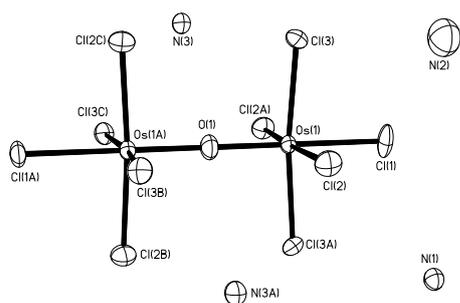
<sup>1</sup>Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

<sup>2</sup>НИФХИ им.Л.Я.Карпова, Москва, Россия

[orudnitskaya@rambler.ru](mailto:orudnitskaya@rambler.ru)

Образование координационных соединений, содержащих ядро М-О-М, характерно для многих переходных элементов. Например, соединение  $\text{K}_4[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]$ , известное как «бурая соль рутения», широко используется в препаративной химии рутения. В первой половине прошлого века были получены комплексы осмия, которым были приписаны формулы  $\text{A}_2[\text{OsCl}_5\text{OH}]$ , где А – Cs,  $\text{NH}_4$ ; однако изучение их магнитных и спектральных свойств привело к выводу о димерном строении соединений с группировкой Os-O-Os. Аммонийная соль была определена как моногидрат.

Цель данной работы – установление строения аммонийной соли  $(\text{NH}_4)_4[\text{Os}_2\text{OCl}_{10}]$  (I) методом РСА. Соединение I получено восстановлением  $\text{OsO}_4$  сульфатом железа(II) в смеси разбавленных соляной и серной кислот и осаждением добавлением  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Полученный осадок представлял собой темный мелкокристаллический порошок, под микроскопом – квадратные прозрачные таблитчатые кристаллы оливкового цвета.



Структура соединения I относится к тетрагональной сингонии, пр.гр. I-4;  $a=7,292(1)$ ,  $c=17,157(3)$  Å,  $Z=2$ . Вещество состоит из анионов  $[\text{Os}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$  и четырех катионов  $\text{NH}_4^+$ . В анионе группировка Os-O-Os линейная, расстояние Os-O 1,8240(6) Å. Атом осмия имеет координационный полиэдр искаженного октаэдра, четыре экваториальных атома хлора лежат в одной плоскости, расстояния Os-Cl<sub>экр</sub> 2,365; 2,385 Å. Атом осмия выходит из этой плоскости на 0,13 Å в сторону кислородного атома, угол Cl<sub>1</sub>-Os-Cl<sub>2</sub> составляет  $87^\circ$ . Расстояние Os-Cl<sub>акс</sub> (2,338 Å) короче, чем Os-Cl<sub>экр</sub>. Следует отметить, что в цезиевой

соли  $\text{Cs}_4[\text{Os}_2\text{OCl}_{10}]$  расстояние Os-Cl<sub>акс</sub> (2,433 Å) длиннее, чем Os-Cl<sub>экр</sub> (2,367-2,378 Å) [1], а в  $\text{K}_4[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]$  расстояние Ru-Cl<sub>акс</sub> (2,317 Å) короче, чем Ru-Cl<sub>экр</sub> (2,363 Å) [2]. Катионы аммония занимают пространство между анионами на расстоянии от 3,19 до 3,70 Å от атомов азота до ближайших атомов хлора, причем, в окружении атомов  $\text{N}_1$ ,  $\text{N}_2$  по 12 атомов хлора и атома  $\text{N}_3$  – 8 атомов хлора. Хотя в структуре не удалось локализовать положение атомов водорода в катионах, исходя из расстояния N-Cl можно предположить наличие в структуре разветвленной трехмерной сети водородных связей типа N...Cl. Ближайшее расстояние атома азота до атома  $\text{O}_1$  составляет 3,65 Å что исключает наличие существенной(или сильной?) водородной связи между атомом кислорода и катионами аммония.

Изученные методом РСА соединения с группировкой М-О-М, где М – Os, Ru, безводные, в то время как многими авторами они описывались как моногидраты.

Дискуссионным вопросом остается состояние  $[\text{Os}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$  в растворах. Сравнительный анализ литературных и собственных данных привел нас к заключению, что димерная структура комплекса сохраняется в водных растворах и в разбавленной HCl.

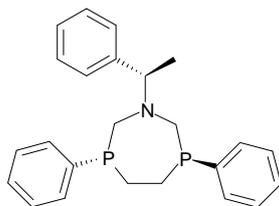
1. K.-F. Tebbe, H.G. Schnering. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1973, **396**, 66-80.
2. J.-P. Delume, R. Faure. *Acta Cryst. B.*, 1979, **35**, 558-561.

### ПОДБОР ФУНКЦИОНАЛА И БАЗИСНЫХ ФУНКЦИЙ ДЛЯ КВАНТОВОХИМИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ХРОМА С ПОЛИДЕНТАНТНЫМИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

Кудашова А.М., Зималиев М.В., Курамшин А.И., Черкасов Р.А., Галкин М.В.  
 Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия  
 e-mail: anna\_kazan@mail.ru

Ранее рядом из авторов сообщения были экспериментально изучены свойства комплексов металлов группы хрома с полидентантными гетероциклическими лигандами. Для того чтобы провести более четкую корреляцию между строением лигандов и реакционной способностью их комплексов с хромом, молибденом и вольфрамом, нами было решено провести квантовохимическое исследование.

Для расчетов мы использовали такие функционалы, как V3LYP, BP86, O3LYP, PBE0, PBE, PW1PW и такие базисные функции, как 6-311G, 6-311G(2d2p), 6-311G(3df3pd), def2-SVP, def2-TZVP, def2-TZVPP, DZ, QZVP, SV(P), SVP, TZVP, TZVPP. Исследование проводилось на примере 1-аза-3,6-дифосфа-[1-(1'-фенилэтил)-3,6-дифенил]циклогептана(**1**).



1.

Для сравнения с данными рентгеноструктурного анализа использовались такие параметры, как углы при атомах P<sup>1</sup>, P<sup>2</sup> и N, длины связей между атомами фосфоров, азота и атомами углерода в семичленном кольце. Были рассчитаны средние величины относительной отклонения для каждого функционала и базисной функции.

Наиболее точным и быстрым в среднем оказался функционал PBE, а базисными функциями, которые показали наиболее сходимые с результатами PCA данные, стали TZVPP, 6-311G (2d2p). Лучшие результаты достигнуты для гибридных функционалов: V3LYP, PW1PW, PBE0 в порядке улучшения. В дальнейшем будет изучено какие базисные функции будут давать наиболее точные результаты при определении свойств комплексов металлов группы хрома с лигандами данного типа.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-00082-а).*

### КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПЕРОКСОГИДРАТЫ АМИНОКИСЛОТ – МОДЕЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Медведев А.Г.<sup>1</sup>, Чураков А.В.<sup>1</sup>, Жубриков А.В.<sup>1</sup>, Трипольская Т.А.<sup>1</sup>, Лев О.<sup>2</sup>, Новоторцев В.М.<sup>1</sup>,  
 Приходченко П.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт прикладной химии, Иерусалимский университет, Иерусалим, Израиль  
[sashka21ru@gmail.com](mailto:sashka21ru@gmail.com)

Пероксид водорода играет важную роль в ряде биохимических процессов. Значительный интерес представляет изучение механизмов мембранного транспорта и биоокислительных процессов с участием пероксида водорода, происходящих в клетках живых организмов. Модельными соединениями для таких исследований могут служить пероксогидраты аминокислот, позволяющие изучать водородные связи, образуемые между молекулами пероксида водорода и аминокислот.

В данной работе представлены данные о девяти пероксогидратах природных аминокислот [1,2], охарактеризованных методом PCA, проведено сравнение параметров водородных связей. В пероксогидратах аминокислот, включающих боковые углеводородные цепи, обнаружена слоистая структура. Показано, что донорные водородные связи, образуемые молекулами пероксида водорода в

пероксигидратах, значительно сильнее, чем донорные водородные связи, образуемые молекулами воды в гидратах соответствующих аминокислот. Предположено, что донорные водородные связи пероксида водорода играют определяющую роль в формировании кристаллической структуры пероксигидратов аминокислот.

Пероксигидраты глицина и  $\beta$ -аланина содержат рекордные для органических пергидратов количества пероксида водорода – 40,47% и 43,30% соответственно. Относительно низкая стоимость этих аминокислот позволяет использовать их пероксигидраты в качестве перспективных источников активного кислорода.

Исследуемые соединения могут найти широкое применение в фармацевтической промышленности и медицине, где применение известных твердых носителей пероксида водорода ограничено, а также для концентрирования пероксида водорода и получения безводных пероксидных растворов [3].

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 09-03-12151-офи-м, 09-03-92476 и 11-03-00551), Научная школа НШ-8503.2010.3.*

1. A.V. Churakov, P.V. Prikhodchenko, J.A.K. Howard, O. Lev. *Chemcommun*, 2009, **28**, 4224-4226.
2. P.V. Prikhodchenko, A.G. Medvedev, T.A. Tripol'skaya, A.V. Churakov, Y. Wolanov, J.A.K. Howard, O. Lev. *CrystEngComm*, 2011, DOI: 10.1039/c0ce00481b (2011).
3. Y. Wolanov, O. Lev, A.V. Churakov, A.G. Medvedev, V.M. Novotorsev, P.V. Prikhodchenko. *Tetrahedron*, 2010, **66**, 5130-5133.

## БРОМОДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ОСМИЯ

Рудницкая О.В., Култышкина Е.К., Доброхотова Е.В.  
Российский университет дружбы народов, Москва, Россия  
[e.v.dobrokhotova@gmail.com](mailto:e.v.dobrokhotova@gmail.com)

Диметилсульфоксидные комплексы представляют несомненный интерес для координационной химии, однако осмиевые соединения до сих пор недостаточно изучены. Известны хлородиметилсульфоксидные комплексы, содержащие осмий в с. о. +2, +3 и +4, и единственный бромодиметилсульфоксидный комплекс *trans*-[Os(DMSO)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>] [1]. Цель работы – синтез бромодиметилсульфоксидных комплексов осмия и определение их строения.

Спектрофотометрическое исследование взаимодействия K<sub>2</sub>[OsBr<sub>6</sub>] с ДМСО в широком интервале концентраций (C<sub>Os</sub> = n·10<sup>-4</sup>– n·10<sup>-2</sup> моль/л) и температур (20-115°C) показало, что происходит внедрение ДМСО во внутреннюю сферу и поэтапное восстановление осмия до с.о. +2. При этом в растворе, как правило, присутствуют несколько хорошо растворимых в ДМСО форм осмия.

В индивидуальном состоянии выделены следующие бромодиметилсульфоксидные комплексы осмия: [H(DMSO)<sub>2</sub>][Os<sup>III</sup>(DMSO)<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>] (**I**), желтый *trans*-[Os<sup>II</sup>(DMSO)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>] (**IIa**), красно-фиолетовый *trans*-[Os<sup>II</sup>(DMSO)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>] (**IIб**), *cis*-[Os<sup>II</sup>(DMSO)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>] (**III**). Соединения охарактеризованы методами химического анализа, ИКС и ЭСП.

Соединение **I** получено взаимодействием этанольного раствора H<sub>2</sub>[OsBr<sub>6</sub>] с ДМСО в виде красно-коричневых кристаллов, выход около 10%. По данным ИКС молекулы ДМСО координированы через атомы серы;  $\nu(\text{S-O}) = 1080 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Os-S}) = 421 \text{ см}^{-1}$ ; широкая полоса  $\nu(\text{S-O-H-O-S})$  с максимумом при 728 см<sup>-1</sup> свидетельствует о вхождении в состав соединения катиона [H(DMSO)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. ЭСП раствора **I** в ДМСО  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\epsilon$ ): 537 (760), 467 (6600), 443 пл. (4820), 402 пл. (2200), 309 пл. (1170); в воде – 531, 462, 435 пл., 392 пл. и 309 нм. Близкий по форме спектр имеет *trans*-[Ru<sup>III</sup>(DMSO)<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>]<sup>-</sup> -ион [2].

Комплекс **IIa** бледно-желтого цвета получен с выходом ~ 40% взаимодействием H<sub>2</sub>[OsBr<sub>6</sub>] с ДМСО в присутствии SnBr<sub>2</sub> при 100°C; без SnBr<sub>2</sub> соединение выделяется с примесью диметилсульфона. При длительном выдерживании раствора K<sub>2</sub>[OsBr<sub>6</sub>] (C<sub>Os</sub> > 0,6-моль/л) с выходом 50% выделен комплекс **IIб** красно-фиолетового цвета. По результатам РСА комплексы **IIa** и **IIб** имеют одинаковое молекулярное и кристаллическое строение с S-координированными молекулами ДМСО; в ИКС  $\nu(\text{S-O}) = 1082 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Os-S}) = 421 \text{ см}^{-1}$ ; однако различаются цветом и, соответственно, ЭСП. Спектр раствора комплекса **IIa** в хлороформе (378 нм,  $\epsilon=115$ ), близок по форме к спектру *trans*-[Os<sup>II</sup>(DMSO)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>] (354 нм,  $\epsilon=90$ ). В то время как в ЭСП раствора комплекса **IIб** в хлороформе присутствуют полосы при 378 и 517 нм.

Практически бесцветные кристаллы **III** выделены в результате термической изомеризации **IIa** в ДМСО. В ИК спектре комплекса **III** наблюдаются полосы поглощения  $\nu(\text{S-O})$  при 1108, 1084 и 920 см<sup>-1</sup>, следовательно, ДМСО координируется через атомы серы и кислорода. В ЭСП хлороформного раствора наблюдается полоса поглощения при 305 нм, в аналогичном хлоридном комплексе – при 292 нм.

Изучена изомеризация [Os<sup>II</sup>(DMSO)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>] растворах ДМСО; при нагревании **IIa** переходит в хорошо растворимую форму **III**, а из раствора **III** при комнатной температуре постепенно выделяется в твердую фазу малорастворимая форма **IIa**.

1. E. Alessio. *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 4203 – 4242.
2. О.В. Рудницкая, Е.В. Панферова, Н.М. Сеницын. *Ж. неорг. химии*, 1992, **37**, 2494 – 2499.

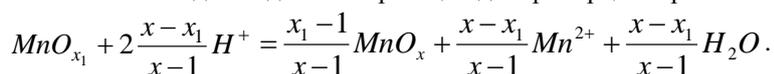
## ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ МАРГАНЦА В ЛИМОННОЙ КИСЛОТЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Годунов Е.Б., Артамонова И.В., Горичев И.Г.

Московский государственный технический университет «МАМИ», Москва, Россия  
gen225@rambler.ru

В настоящее время актуальным является вопрос сбора и переработки использованных химических источников тока (ХИТ) на предмет извлечения из них диоксида марганца.

С этой целью проводятся исследования по растворению оксидов марганца в кислотах, содержащих восстановители для подавления реакции диспропорционирования:

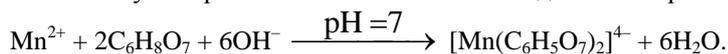


Так как растворение связано с образованием комплексных соединений, представляет интерес изучить влияние рН и соотношение ионов марганца к цитрат-ионам на состав комплексных ионов.

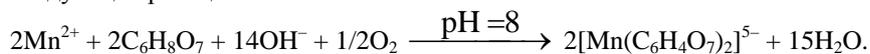
Проведенные экспериментальные исследования по растворению диоксида марганца в растворах лимонной кислоты. Известно, что ионы двухвалентного и трехвалентного марганца могут образовывать с цитрат-ионами комплексные соединения различного состава в зависимости от рН.

Растворы одинаковых концентраций нитрата марганца (II) и лимонной кислоты смешивали в соотношении 1 : 1. В ходе реакции выделялось эквивалентное количество ионов водорода, которое определяли титрованием щелочью.

Результаты проведенных измерений показывают, что имеется плавный скачек титрования, соответствующий отношению ионов марганца к цитрат-ионам равный примерно 1 : 2 при рН = 7 соответствует образованию комплексного соединения марганца с лимонной кислотой:



При малейшем повышении рН (рН = 8) образуется комплексное соединение соотношения 2 : 2 по следующей реакции:



Из данных потенциометрического титрования следует, что рН среды влияет на состав комплексного иона. В нейтральной среде (рН = 7) образуется комплекс содержащий ионы марганца (II). С ростом рН состав комплекса меняется – образуется комплекс, в состав которого входят ионы марганца (III).

Работа выполнена при поддержке государственного контракта №П 205 Программы: «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013годы».

## МЕХАНИЗМ ЭКСТРАКЦИИ ПАЛЛАДИЯ(II) ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ((RS)-1-(4-ХЛОРФЕНИЛ)-4,4-ДИМЕТИЛ-3-(1Н-1,2,4-ТРИАЗОЛ-1-ИЛ-МЕТИЛ)-ПЕНТАН-3-ОЛОМ

Анпилогова Г.Р., Хисамутдинов Р.А., Голубятникова Л.Г., Муринов Ю.И.

Учреждение Российской академии наук Институт органической химии  
Уфимского научного центра РАН, Уфа, Россия  
hisam@anrb.ru

Ранее нами установлено, что системный фунгицид тебуконазол ((RS)-1-(4-хлорфенил)-4,4-диметил-3-(1Н-1,2,4-триазол-1-ил-метил)-пентан-3-ол) является эффективным экстрагентом для извлечения палладия(II) из солянокислых растворов в широком диапазоне концентраций HCl (0.1-6 М). Он может быть использован для селективного отделения палладия(II) от Pt(IV), Fe(III), Ni(II) и Co(II). В данной работе исследован механизм экстракции палладия(II) тебуконазолом (разбавитель – хлороформ, t=20°C, O:B=1:1).

Электронные спектры экстрактов свидетельствуют о том, что из растворов 0.1-7 М HCl палладий(II) извлекается с образованием координационных соединений с тебуконазолом, а из растворов 8-10 М HCl – с образованием координационных соединений и ионных ассоциатов (LH)<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>.

Установлено, что скорость извлечения палладия(II) зависит от концентрации соляной кислоты и хлорид-ионов в водной фазе, а также от степени протонирования реагента в органической фазе. Значительное уменьшение скорости извлечения палладия(II) непротонированным реагентом с увеличением кислотности водной фазы от 0.1 до 1 М HCl связано с уменьшением концентрации более лабильных по сравнению с PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> аквахлоридных комплексов палладия(II) в водном растворе. С дальнейшим возрастанием кислотности водной фазы начинается протонирование реагента по атому азота N(4)

## Секция 2

триазольного кольца (степень протонирования составляет 1.5, 7.7 и ~100% при кислотности 1, 3 и 5-6 М HCl соответственно), а скорость экстракции палладия(II) увеличивается, что обусловлено катализом межфазного переноса анионов  $\text{PdCl}_4^{2-}$  в органическую фазу протонированной формой реагента. Палладий(II), вероятно, достаточно быстро переходит в органическую фазу в виде ионных ассоциатов, где затем происходит внутрисферное замещение хлорид-ионов на свободные или слабо связанные с протонами молекулы реагента.

Значение сольватного числа, определенное методом насыщения органической фазы, практически не зависит от кислотности водной фазы в области 0.1- 6 М HCl и находится в пределах 1.6-1.8. Методом ТСХ установлено, что в экстракте, насыщенном палладием(II) при кислотности водной фазы 3М HCl, присутствует два соединения. Низкое значение эквивалентной электропроводности раствора смеси данных соединений в ацетоне свидетельствует о том, что все ионы хлора располагаются во внутренней координационной сфере палладия(II). По данным элементного анализа, а также сравнением спектров ИК, ЯМР и ЭСП смеси этих соединений и индивидуальных комплексов палладия(II) с тебуконазолом, синтезированных прямым методом из водно-ацетоновой среды (транс- $\text{PdCl}_2\text{L}_2$ ) (I) и ацетонитрильного раствора ( $\text{Pd}_2\text{Cl}_4\text{L}_2$ ) (II) установлено, что смесь состоит из ~80% комплекса (I) и ~20% комплекса (II).

Методом ЯМР спектроскопии показано, что в исследованных комплексах реагент координирован к иону палладия(II) через атом N(4) триазольного кольца.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Программы ОХНМ-5 РАН.*

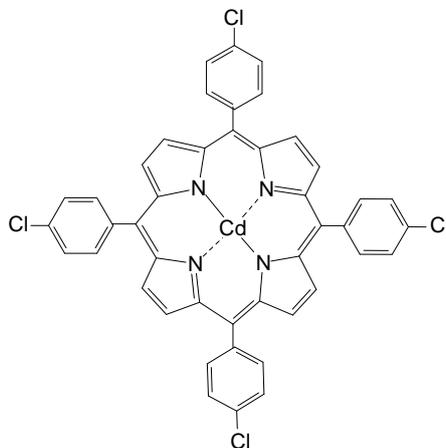
### РЕАКЦИЯ МЕТАЛЛООБМЕНА 5,10,15,20-ТЕТРА-(4-ХЛОРФЕНИЛ)-ПОРФИРИНАТА КАДМИЯ С СОЛЯМИ Zn(II) Cu(II) В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ

Звездина С.В., Мамардашвили Н.Ж.

*Институт химии растворов РАН, г. Иваново, Россия.*

[svvr@isc-ras.ru](mailto:svvr@isc-ras.ru)

Одной из важных реакций, в которые могут вступать комплексы порфиринов, является металлообмен. В данной работе спектрофотометрическим методом изучена реакция металлообмена 5,10,15,20-тетра-(4-хлорфенил)порфирината кадмия с хлоридами меди и цинка в диметилсульфоксиде (DMSO).



5,10,15,20-тетра-(4-хлорфенил)порфиринат кадмия

Скорость металлообмена 5,10,15,20-тетра-(4-хлорфенил)порфирината кадмия с хлоридами меди и цинка в DMSO описывается уравнением первого порядка по концентрации комплекса. Порядок реакции по соли, определенный как тангенс угла наклона прямолинейной зависимости  $\lg k_{\text{эф.}} = f(\lg C_{\text{CuCl}_2})$  и  $\lg k_{\text{эф.}} = f(\lg C_{\text{ZnCl}_2})$  равен 1. Сравнение констант скоростей реакций металлообмена 5,10,15,20-тетра-(4-хлорфенил)порфирината кадмия с хлоридами меди и цинка в DMSO показало, что в случае хлорида меди реакция металлообмена проходит быстрее. Установлено, что в обоих случаях реакция протекает по ассоциативному механизму.

Проведен сравнительный анализ данных по константам скоростей реакций, полученных при металлообмене 5,10,15,20-тетра-(4-хлорфенил)порфирината кадмия с хлоридами цинка и меди, с

## Секция 2

данными по константам скоростей реакций при образовании комплексов 5,10,15,20-тетра-(4-хлорфенил)порфина с этими же солями в DMSO.

Данная работа вносит фундаментальный вклад в координационную химию макрогетероциклических соединений, т.к. реакции металлообмена в комплексах с простыми и хелатными лигандами широко используются при катализе реакций комплексообразования, при изотопном обмене, для изучения порядка устойчивости комплексов с теми лигандами, которые не удается охарактеризовать константами устойчивости, в синтезе координационных соединений нового типа.

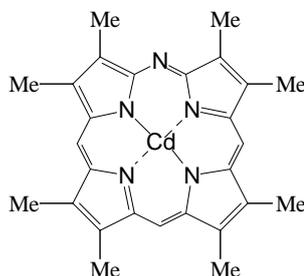
### ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ МЕТАЛЛООБМЕНА 5-МОНОАЗА-2,3,7,8,12,13,17,18-ОКТАМЕТИЛПОРФИРИНАТА КАДМИЯ С СОЛЯМИ d - МЕТАЛЛОВ В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ

Звездина С.В., Мамардашвили Н.Ж.

*Институт химии растворов РАН, г. Иваново, Россия.*

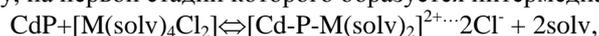
[svvr@isc-ras.ru](mailto:svvr@isc-ras.ru)

Спектрофотометрическим методом исследованы особенности кинетики и механизм реакции металлообмена 5-моноаза-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфирината кадмия с хлоридами меди и цинка в диметилсульфоксиде (DMSO).



#### 5-моноаза-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфиринат кадмия

Установлено, что порядок реакции по соли, определенный как тангенс угла наклона прямолинейной зависимости  $\lg k_{\text{эф.}} = f(\lg C_{\text{CuCl}_2})$  и  $\lg k_{\text{эф.}} = f(\lg C_{\text{ZnCl}_2})$  равен 1. Скорость металлообмена описывается уравнением первого порядка по концентрации комплекса, о чем свидетельствует прямолинейная зависимость  $\lg(c^0/c)$  от времени прохождения реакции  $\tau$ . В обоих случаях реакция протекает по ассоциативному механизму, на первой стадии которого образуется интермедиат:



где  $\text{M} = \text{Cu}^{2+}$  или  $\text{Zn}^{2+}$ ;  $\text{solv} = \text{DMSO}$ .

На второй стадии интермедиат медленно распадается:



Установлено, что скорость реакции металлообмена 5-моноаза-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфирината кадмия с хлоридом меди на порядок больше, чем с хлоридом цинка в DMSO. Проведен сравнительный анализ данных по константам скоростей реакций, полученных при металлообмене 5-моноаза-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфирината кадмия с хлоридами цинка и меди, с данными по константам скоростей реакций при образовании комплексов 5-моноаза-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфина с этими же солями в DMSO.

Данная работа вносит фундаментальный вклад в область координационной химии порфиринов, т.к. реакции обмена ионами металлов в макроциклических лигандах широко используются для разработки новых методов создания селективных рецепторов под определенный тип субстрата, синтезе металлоорганических соединений, конструировании металлических кластеров, в качестве противоядий цианидных соединений в медицине.

### ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ИТТРИЯ: 1D и 2D ЯМР

Шавырин А.С., Любов Д.М.

*Учреждение Российской академии наук Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия*

[andrew@iomc.ras.ru](mailto:andrew@iomc.ras.ru)

Комплексы иттрия с органическими лигандами представляют существенный интерес, как в следствие их свойств, так и в связи с возможностями их использования в качестве катализаторов. Многие комплексы иттрия имеют сложную структуру, содержат мостиковые фрагменты, образуют полиядерные соединения,

что ставит задачу изучения их строения не только в кристаллической форме, но и в растворе. Основной проблемой ЯМР спектроскопии на ядрах  $^{89}\text{Y}$  в растворе является низкая чувствительность вследствие малого гироманнитного отношения, а длинные времена релаксации делают невозможным быстрое накопление спектра. Вследствие этого получение обычного  $^{89}\text{Y}$  спектра в растворе требует существенного количества времени, при этом концентрация соединения в образце должна быть достаточно высокой.

Особенности ядра  $^{89}\text{Y}$  делают нерациональным получение  $^{89}\text{Y}\{^1\text{H}\}$  спектров, однако ряд современных методик позволяют получить не только информацию о хим. сдвиге  $^{89}\text{Y}$ , но и о строении комплекса.

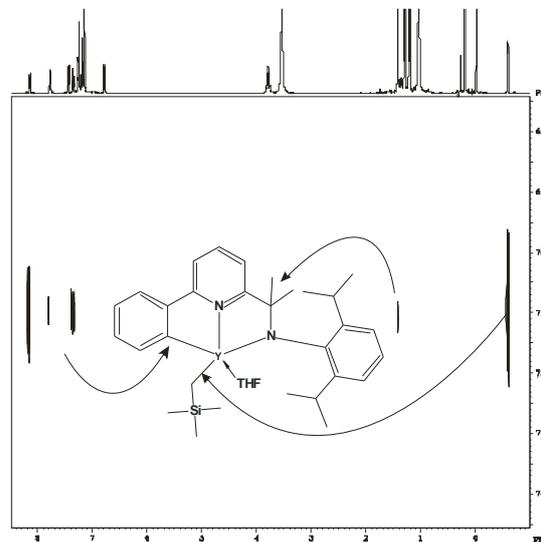
- Наличие расщеплений  $^1\text{H}$ - $^{89}\text{Y}$  в ПМР спектрах фиксируется ЯМР с широкополосной развязкой по  $^{89}\text{Y}$ .

- Важная информация может быть извлечена из констант  $^{89}\text{Y}$ - $^{13}\text{C}$ , которые наблюдаются в  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрах комплексов.

- Инверсные двумерные ЯМР спектры (HMQC, *ge*-HMBSC и др.) позволяют не только определить хим. сдвиг  $^{89}\text{Y}$ , но и установить наличие связей металла с лигандами. Использование инверсных методик позволяет получить нужные результаты, затратив существенно меньше времени, по сравнению с необходимым для получения обычных спектров  $^{89}\text{Y}$ .

В данной работе методом ЯМР в растворе исследован ряд гидридных и алкильных комплексов иттрия с амидопиридинатными лигандами. Полученные данные о хим. сдвигах  $^{89}\text{Y}$ , константах  $^{89}\text{Y}$ - $^1\text{H}$ ,  $^{89}\text{Y}$ - $^{13}\text{C}$ , взаимодействиях на 2D ЯМР спектрах изученных комплексов иттрия позволили не только подтвердить строение комплексов, но и сделать ряд выводов о типичных особенностях ЯМР спектров этих соединений и их связи с структурой исследованных комплексов.

*Работа выполнена при поддержке: грант Президента РФ по поддержке ведущих научных школ НШ-7065.2010.3, РФФИ 10-03-00788, программа президиума РАН N18.*



Спектр 2D ЯМР  $^{89}\text{Y}$ - $^1\text{H}$  HMBSC. Показаны зафиксированные взаимодействия и их интерпретация

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НИЗШИХ РИДБЕРГОВСКИХ СОСТОЯНИЙ БИС-АРЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ХРОМА И ВАНАДИЯ

Кетков С.Ю., Исаченков Н.А.

Учреждение Российской академии наук Институт металлоорганической химии  
им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия  
sketkov@iomc.ras.ru

Сэндвичевые комплексы переходных металлов представляют собой единственный класс металлоорганических соединений, в электронных спектрах поглощения которых четко проявляются ридберговские переходы [1]. В спектрах бис-ареновых комплексов ридберговские полосы лежат в ближней УФ и видимой областях. Это дает уникальную возможность исследовать низколежащие ридберговские переходы в молекулах  $(\text{Arene})_2\text{M}$ , используя сочетание квантово-химических и спектральных методов. Такая задача представляется достаточно актуальной, поскольку ридберговские состояния молекул играют исключительно важную роль в фотофизических и фотохимических процессах [2].

В данной работе впервые проведен анализ результатов расчетов в рамках зависящей от времени теории функционала плотности для молекул бис-бензолных комплексов хрома и ванадия. В расчетах использовались LDA функционал SVWN, GGA функционал BPW91 и гибридные функционалы B3LYP, B3PW91 и PBEPE. В качестве базисных функций были выбраны triple- наборы с поляризационными функциями TZVP и 6-311++G(d,p). Полученные энергии разрешенных электронных переходов на ридберговские R4p-уровни сравнивались с положениями полос в экспериментальных газофазных спектрах поглощения [1]. В спектре бис(бензол)хрома полоса  $3d(a_{1g}) \rightarrow R4_{p,x,y}(e_{1u})$  соответствует энергии 3.31 эВ. Полоса R4p<sub>z</sub>-перехода уширена в результате взаимодействия с ридберговского состояния с валентными возбужденными уровнями симметрии A<sub>2u</sub>. За ридберговскими переходами в

экспериментальном спектре следует широкая интенсивная валентная полоса, отвечающая переходу  $3d(e_{2g}) \rightarrow Vz(e_{2u})$  с максимумом при  $32900 \text{ см}^{-1}$  (4.08 эВ).

Оказалось, что наиболее точно опытные данные воспроизводятся в расчете на уровне BPW91/6-311++G(d,p), где базисный набор включает диффузные функции на всех атомах. При этом расчетная энергия перехода  $3d(a_{1g}) \rightarrow R4p_{x,y}(e_{1u})$  (3.65 эВ) на 0.34 эВ выше экспериментальной, а для валентного возбуждения  $3d(e_{2g}) \rightarrow Vz(e_{2u})$  она практически совпадает со спектральными данными (4.13 эВ). Расчет показывает, что ридберговское состояние  $R4p_z$  смешано с валентными  $A_{2u}$ -уровнями, соответствующими переходу  $3d(e_{2g}) \rightarrow Vz(e_{2u})$ . Таким образом, TD DFT на этом уровне позволяет дать первую полную интерпретацию наблюдаемых особенностей спектра поглощения бис(бензол)хрома. При замене центрального атома металла в комплексе на ванадий наблюдается коротковолновый сдвиг  $R4p_{x,y}$ -полосы и появление пика перехода на  $R4p_z$ -уровень. Эти изменения также воспроизводятся в TD DFT расчете. Работа выполнена в рамках ФЦНТП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. (Госконтракт П337) и при финансовой поддержке РФФИ (проект 10-03-00968).

1. Ketkov S.Y. In: *Trends in Organometallic Chemistry Research*, M. A. Cato Ed., Nova Science, New York, 2005, p. 187-207, and the references cited therein.
2. Sandorfy C., *Role of Rydberg States in Spectroscopy and Photochemistry: Low and High Rydberg States*, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, 1999.

### КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ФЕНТОНА В СЕРНОКИСЛОМ РАСТВОРЕ

Захаров И.И., Бондарь В.В., Тюпало Н.Ф.

Восточноукраинский национальный университет им. В.Даля

Технологический институт (г. Северодонецк), Украина

E-mail: [kaleriya05@rambler.ru](mailto:kaleriya05@rambler.ru)

При каталитическом окислении аренов и гетаренов озоном в присутствии металлов переменной валентности (МПВ) реакционная масса всегда содержит окисленную и восстановленную форму металла, гидроксильные и гидропероксидные радикалы. Это указывает на поразительное сходство системы озон-металл с системой гидропероксид водорода- $Fe^{2+}$  и позволяет высказать гипотезу о близости механизмов окисления органических соединений реагентом Фентона и озоном в присутствии МПВ.

Реагент Фентона применяют в качестве классического метода генерирования свободных радикалов путем каталитического разложения пероксида водорода и органических пероксидов ионами переходных металлов. Образование свободных радикалов  $\cdot OH$  протекает по реакции (1) окисления железа (II):



На втором этапе каталитического цикла под действием пероксида происходит восстановление ионов железа(III):



Механизмы, по которым протекают реакции (1) и (2) еще не выяснены и дискутируются. Ионы железа  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в реакциях Фентона (1)-(2) обычно рассматриваются в виде аквакомплексов  $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$  и  $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ . Такое моделирование комплексов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в реакциях (1)-(2) в системе  $FeSO_4 + HOON$  в сернокислом растворе, по нашему мнению, не соответствует реальной действительности. Ранее нами было показано [1], что вхождение сульфатной группы ( $SO_4^{2-}$ ) в координационную сферу аквакомплексов металлов  $[Me(H_2O)_6]^{n+}$  является термодинамически выгодным процессом. Учитывая, что окисление аквакомплексов переходных металлов протекает по внутрисферному механизму, было предположено [2], что в водных растворах серной кислоты окисление сопровождается вхождением сульфатного лиганда в первую координационную сферу аквакомплексов.

Квантово-химическим методом DFT/B3LYP использованием базиса LAN2DZ для атомов переходного элемента и базиса 6-31G\*\* для остальных атомов проведено сравнение рассчитанных значений энергии Гиббса при наличии в координационной сфере аквакомплекса железа различного числа сульфат-анионов ( $n = 0, 1, 2$ ) для каталитического цикла Фентона в разложении  $HOON$ . Показано, что наиболее выгодная термодинамическая область протекания каталитического процесса Фентона соответствует наличию *одного* ( $n \approx 1$ ) сульфатного лиганда в первой координационной сфере аквакомплексов железа.

Такое представление об интермедиатах реакции Фентона может существенным образом изменить наше понимание этого процесса и облегчить управление им.

1. В.В. Бондарь, О.И. Захарова, Ю.Б. Высоцкий, Н.Ф. Тюпало. *Укр. хим. журнал*, 2009, **10**, 90-94.
2. I.I. Zakharov, K.Yu. Kudjukov, V.V. Bondar, N.F. Tyupalo, B. F. Minaev. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2011, **964**, 94-99.

## ОКСИГИДРОКСИД АЛЮМИНИЯ И ЦИТРАТ-ИОНЫ: КОНКУРЕНЦИЯ МЕЖДУ АДСОРБЦИЕЙ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕМ

Печенюк С.И., Семушина Ю.П.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья  
им. И.В.Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия.*

*[pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru](mailto:pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru)*

Анионы лимонной кислоты  $C_3H_5O(COOH)_3$  ( $K_{d1}=8.6 \cdot 10^{-4}$ ,  $K_{d2}=1.7 \cdot 10^{-5}$ ,  $K_{d3}=4.0 \cdot 10^{-6}$ , при 25°C) являются интересным объектом для изучения их сорбции вследствие способности играть роль моно-, би- и тридентатного лиганда и геометрической конфигурации типа уплощенной пирамиды. До сих пор их сорбция оксигидроксидными (ОГ) сорбентами была изучена только на гетите [1,2], где было показано, что цитрат-ионы (Cit) по своей сорбируемости близки к фосфат-ионам. В данной работе впервые изучена сорбция Cit на свежеприготовленном аморфном ОГ алюминия (алюмогеле с рН осаждения 6) в присутствии NaCl с ионной силой  $\mu$  0.5 и 1, в интервале исходных концентраций Cit ( $C_{исх}$ ) 1-20 ммоль/л. Было найдено, что сорбция Cit сопровождается частичным растворением алюмогеля, которое увеличивается с увеличением  $C_{исх}$  Cit и достигает 50% при максимальной  $C_{исх}$  Cit. Величина адсорбции достигает 1 ммоль/г Al(OH)<sub>3</sub> что подтверждается анализом сорбента с сорбированным Cit на содержание углерода.

Известно, что Cit образует с катионами алюминия комплексы со средним отношением Al : Cit = 1 : 1 [3]. Однако равновесие комплексообразования устанавливается по истечении 2 суток [3], эксперимент же по сорбции продолжается не более 1 ч. Cit-ионы титруются HCl в присутствии диэтилового эфира по метилоранжу, хотя контрольные опыты показывают занижение по Cit в присутствии катионов Al на 10-20%, вероятно, связанное с частичным комплексообразованием в растворе. При этом отношение Al : Cit в равновесных растворах после сорбции превышает 1. Таким образом, имеет место конкуренция между сорбцией Cit на алюмогеле и комплексообразованием, при которой скорость процесса играет определяющую роль.

Поскольку цитрат- и фосфат-ионы способны занимать на поверхности сорбента по 3 сорбционных центра, а сорбция фосфат-ионов на алюмогеле достигает 5 ммоль/г при равных условиях [4], можно сказать, что сорбируемость цитрат-ионов значительно уступает сорбируемости фосфат-ионов, несмотря на свойства ионов Cit, казалось бы, благоприятствующие сорбции.

1. J.W. Bowden, S. Nagarajan a.o. *Aust.J.Soil Res*, 1980, **18**, 49-60.
2. J.S.Geelhoed, T. Hiemstra, W.H.van Rjemsdijk. *Environ Sci.Technol.*, 1998, **32**, 2119-2123.
3. В.Ю. Иванова, В.В. Чевела и др. *Структура и динамика молекулярных систем. Яльчик*. 2002, **1**, 201-204.
4. С.И. Печенюк, Л.Ф. Кузьмич. *Сорбционные и хроматографические процессы*, 2008, **8**, 779-789.

## МНОГОМЕРНЫЙ РАЗВЕДОЧНЫЙ АНАЛИЗ УСТОЙЧИВОСТИ КОРОНАТОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Бондарев С.Н.<sup>1</sup>, Зайцева И.С.<sup>2</sup>, Бондарев Н.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, Харьков, Украина*

<sup>2</sup>*Харьковская национальная академия городского хозяйства, Харьков, Украина*

*[bondarev\\_n@rambler.ru](mailto:bondarev_n@rambler.ru)*

Благодаря использованию высокопроизводительных методов в физикохимии растворов накоплен огромный объем экспериментальных данных по термодинамике химических равновесий, анализ которых принципиально невозможен без использования современных информационных технологий [1,2] и эффективных математических методов анализа данных [3], моделирования и прогнозирования термодинамики процессов в растворах [4].

В работе для обобщения, систематизации и анализа информации о термодинамике равновесий комплексообразования катионов натрия и калия с эфиром 18-краун-6 в водно-органических растворителях проведен разведочный анализ экспериментальных данных для классификации и прогнозирования устойчивости комплексов на основе решающих правил и свойств водно-органических растворителей.

Необходимость комплексного использования различных математических методов определяется сложной и многообразной природой межчастичных взаимодействий в жидких растворах. Продемонстрировано применение факторного анализа – для сокращения числа переменных и их обобщения; кластерного анализа – для разбиения массива констант устойчивости коронатов натрия и калия и свойств водно-

органических растворителей на группы (кластеры); дискриминантного анализа – для выявления дискриминантных функций (линейных комбинаций независимых переменных), которые наилучшим образом дискриминируют классы (кластеры) зависимой переменной – константы устойчивости коронатов натрия и калия; канонического анализа – для характеристики степени связи между дискриминантными показателями и группами констант устойчивости коронатов; деревьев классификации – для выявления значимых закономерностей связи между предикторными переменными и построения решающего правила, которые затем можно применить для прогнозирования устойчивости коронатов калия и натрия в еще не изученных водно-органических растворителях.

Построены решающие правила классификации и прогнозирования устойчивости комплекса (слабо устойчивый, умеренно устойчивый или устойчивый): для коронатов калия – по диэлектрической проницаемости и параметру Камлета-Тафта водно-органических растворителей; для короната натрия – по значениям диэлектрической проницаемости и плотности энергии когезии водно-органических растворителей. Высокий прогностический потенциал построенных правил классификации подтвержден на независимых экспериментальных данных.

1. А.А. Халафян Статистический анализ данных. STATISTICA 6.0. 2-е изд. испр. и доп. Краснодар: КубГУ, 2005. 308 с.
2. В. Боровиков STATISTICA. Искусство анализа данных на компьютере: Для профессионалов. 2-е изд. СПб.: Питер, 2003. 686 с.
3. Н.К. Малхорта. Маркетинговые исследования. Практическое руководство, 3-е издание.: Пер. англ. М.: Издательский дом "Вильямс", 2002. 960 с.
4. С.Н. Бондарев, Н.В. Бондарев. Вест. ХНУ, Хим. науки, 2010, № 932, 70-85.

## НЕЙРОСЕТЕВОЙ АНАЛИЗ УСТОЙЧИВОСТИ КОРОНАТОВ КАЛИЯ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Бондарев С.Н.<sup>1</sup>, Зайцева И.С.<sup>2</sup>, Бондарев Н.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, Харьков, Украина

<sup>2</sup>Харьковская национальная академия городского хозяйства, Харьков, Украина  
bondarev\_n@rambler.ru

Актуальной задачей физикохимии растворов является создание методологии, позволяющей с единых позиций осуществлять количественный анализ и прогноз термодинамических характеристик химических равновесий на основе обработки экспериментальных данных [1]. Показано, что такой методологией является сочетание возможностей линейной множественной регрессии (ЛМР), сольватационно-термодинамического подхода и многослойных искусственных нейронных сетей (ИНС) персептронного типа (МП).

Преимущество искусственных нейронных сетей перед классическими методами статистического анализа заключается в возможности аппроксимации по экспериментальным данным любых сколь угодно сложных нелинейных зависимостей произвольного и заранее неизвестного вида. Другая существенная особенность нейронных сетей состоит в том, что зависимость между входным и выходными данными находится в процессе обучения сети.

Аппарат искусственных нейронных сетей применен для количественного прогнозирования устойчивости коронатов калия в водно-органических растворителях. Для анализа использованы экспериментальные данные по изменению стандартизированной в аквамолярной концентрационной шкале свободной энергии Гиббса ( $\Delta G_{LK^+}^o$ , кДж/моль) образования комплексов (LK<sup>+</sup>) краун-эфира 18К6 (L) с катионом калия в растворителях вода-метанол, вода-пропан-2-ол, вода-ацетонитрил, вода-ацетон, вода-диоксан при температуре 25°C. В качестве свойств водно-органических растворителей при построении моделей использованы нормализованные дескрипторы: 1) диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon^N$ ), 2) дескрипторы электронодонорных и электроноакцепторных свойств, характеризующие способность растворителя выступать либо в качестве донора электронных пар – параметр Камлета-Тафта  $B_{KT}^N$ , либо в качестве акцептора электронных пар – параметр Димрота-Райхардта  $E_T^N$ , 3) плотность энергии когезии –  $\delta_N^2$ .

Построены корреляционно-регрессионные и нейросетевые модели зависимости устойчивости коронатов калия от физико-химических свойств водно-органических растворителей. Модели обладают высокой прогнозирующей способностью в отношении изменения свободной энергии  $\Delta G_{LK^+}^o$  образования монокоронатов калия. Показано, что применение ИНС вместо аппарата ЛМР приводит к расширению прогнозирующей способности количественных моделей.

Проведено сопоставление результатов статистического и термодинамического анализа для выявления природы взаимодействий в растворах.

Выявлены факторы, влияющие на увеличение устойчивости коронатов калия при добавлении органического растворителя к воде (до  $X = 0.5$ ), – это уменьшение плотности энергии когезии и диэлектрической проницаемости смешанного растворителя, сопровождающиеся уменьшением энергии Гиббса сольватации ионов калия и лиганда.

1. С.Н. Бондарев, Н.В. Бондарев. Вест. ХНУ, Хим. науки, 2010, № 932, 70-85.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НИТРАТА ТЕТРААМИНОДИВАЛИНОДИПЛАТИНЫ (II)

Киселев С.Е., Салищева О.В., Молдагулова Н.Е.

Кемеровский технологический институт пищевой промышленности, Кемерово, Россия  
platina@kemtipp.ru

Химиотерапия является ключевым звеном в комбинированном лечении рака человека [1]. Одним из наиболее эффективных классов препаратов в отношении новообразований этого типа считаются производные платины (цисплатин, карбоплатин, циклоплатам), первым из которых был испытан и внедрен в клиническую практику цисплатин, обладающий высокой противоопухолевой активностью [2,3]. В то же время серьезные побочные эффекты, наблюдаемые при его применении, являются стимулом для дальнейших разработок новых препаратов этого класса [4].

Нами был синтезирован димерный комплекс платины с валином состава  $[Pt_2(NH_3)_4(Val)_2](NO_3)_2$ , в котором аминокислота связана с атомами платины одновременно через атом азота аминогруппы и атом кислорода карбоксильной группы.

Состав и строение полученного комплекса были доказаны методами элементного анализа, криоскопией, кондуктометрией, УФ- и ИК-спектроскопией. Интерпретацию ИК-спектров поглощения проводили на основании литературных данных по отнесению частот в ИК-спектрах родственных комплексов платины (II) с аминокислотами [5, 6, 7]. Было установлено, что при образовании биядерного комплекса наряду с аминогруппой карбоксильная группа валина также принимает участие в связывании атомов платины. Об этом свидетельствует наличие в ИК-спектре сигнала, соответствующего валентным колебаниям  $NH_2$  группы ( $3283\text{ см}^{-1}$ ) и отсутствие полосы поглощения протонированной аминогруппы ( $2900-3100\text{ см}^{-1}$ ), а также сигналы, соответствующие колебаниям связей Pt-O ( $670\text{ см}^{-1}$ ) и Pt-N ( $515\text{ см}^{-1}$ ).

1. В.П. Реутов. *Успехи биол. Химии*, 1995, **35**, 198-228.
2. Н.Н. Желиговская, Е.П. Красновская. Патент РФ № 1137698.
3. *Регистр лекарственных средств России, Энциклопедия лекарств*, 2006, Издание 14, 442-446.
4. F.V. De Feudus. *Drugs Today*, 1989, **25**, 115-118.
5. А. Смит. *Прикладная ИК-спектроскопия*. М.: Мир, 1982. 328 с.
6. К. Накамото. *ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*. М.: Мир, 1991. 536 с.
7. Ю.С. Варшавский, Е.Н. Инькова, А.А.Гринберг. *Журн. неорган. Химии*, 1963, **8**, 3176-3180.

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОДЕЛЬНЫХ ТИОКОМПЛЕКСОВ СВИНЦА(II) С МОНО- И БИДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Войт Е.И., Давидович Р.Л.

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия  
evoit@ich.dvo.ru

Комплексные соединения свинца(II) с органическими S-содержащими лигандами интенсивно исследуются в связи с их ценными практическими свойствами [1], медицинскими проблемами [2] и интересными стереохимическими особенностями этого класса соединений [3]. Последнее в значительной степени обусловлено строением иона  $Pb^{2+}$  ( $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$ ), включающего неподеленную  $6s^2$  электронную пару (НЭП,  $E$ ).

В рамках теории функционала плотности (DFT/B3lyp/SBKJC) программным комплексом Gamess [4] исследованы модельные тиокомплексы  $Pb(II)$  с моно- и бидентатными лигандами состава  $[Pb(L)_n]^{2-n}$  ( $L-(SC_6H_5)^-$  (тиофенолят-ион),  $(S_2CN(CH_3)_2)^-$  (дитиокарбамат-ион),  $n$ -число лигандов =2-6), моделирующие фрагменты кристаллических структур комплексных соединений  $Pb(II)$ . Определены геометрические и энергетические параметры исследованных модельных комплексов с разной координационной геометрией атома  $Pb$  и проведена оценка стереохимической активности неподеленной электронной пары (НЭП,  $E$ ) иона  $Pb^{2+}$  в них. Оценка устойчивости модельных комплексов  $[Pb(L)_n]^{2-n}$  проведена по энергии комплексообразования и энергии отталкивания лигандов.

Проведенные исследования комплексов  $[Pb(L)_n]^{2-n}$  показали, что геометрия окружения атома Pb определяется связывающими взаимодействиями Pb-S и отталкиванием лигандов. При образовании  $[Pb(L)_n]^{2-n}$  электронная плотность с 3р АО S поступает на валентные бр АО Pb. При образовании конфигураций со стереоактивной парой наряду с 3р АО S → бр АО Pb переносом электронной плотности происходит поляризационный перенос 6s АО Pb → бр АО Pb (бр-поляризационный вклад), который стабилизирует антисвязывающую молекулярную орбиталь НЭП Pb и в целом комплекс. Степень стереохимической активности НЭП Pb определяется заселенностью молекулярной орбитали НЭП Pb. Конфигурациям с наиболее стереохимически активной НЭП Pb соответствуют наиболее прочные связи Pb-S и наибольший поляризационный бр-вклад. Отталкивание заряженных лигандов при возрастании n значительно снижает устойчивость комплексов, что в  $[Pb(SC_6H_5)_n]^{2-n}$  и  $[Pb(S_2CN(CH_3)_2)_n]^{2-n}$  при  $n > 3$  отражается на резком снижении энергии связывания Pb-S и бр-поляризационного вклада. В исследованных модельных комплексах  $[Pb(SC_6H_5)_n]^{2-n}$  и  $[Pb(S_2CN(CH_3)_2)_n]^{2-n}$  наибольшая энергия связи Pb-S реализуется при окружении атома Pb 2-4 лигандами, при этом координационная геометрия атома Pb донорными S-атомами в оптимальных конфигурациях может быть описана в терминах модели VSEPR [5] со стереохимически активной НЭП Pb. КЧ атома Pb в наиболее энергетически выгодных комплексах  $[Pb(SC_6H_5)_n]^{2-n}$  имеют значения  $(3+E) - (4+E)$ , а в комплексах  $[Pb(S_2CN(CH_3)_2)_n]^{2-n} - (4+E)$  и  $(6+E)$ . Конфигурации с указанными координационными числами наиболее распространены в кристаллических структурах тиокомплексных соединений Pb(II) [3].

1. E.S. Claudio, H.A. Godwin, J.S Magyar. *Progr. Inorg. Chem.*, 2003, **51**, 1-144.
2. H. Needleman. *Annu. Rev. Med.*, 2004, **55**, 209-222.
3. R.L. Davidovich, V. Stavila, K.H. Whitmire. *Coord. Chem. Rev.* 2010, **254**, 2193-2226.
4. M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz et al. *J. Comput. Chem.*, 1993, **14**, 1347-1363.
5. R.J. Gillespie, I. Hargittai. *The VSEPR Model of Molecular Geometry*, Allyn and Bacon: Boston, 1991.

## ВЛИЯНИЕ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА УСТОЙЧИВОСТЬ КООРДИНАЦИОННОГО СОЕДИНЕНИЯ НИКОТИНАМИДА С ЖЕЛЕЗОМ(III)

Граждан К.В., Гамов Г.А., Душина С.В., Шарнин В.А.  
Ивановский государственный химико-технологический университет  
kax504@isuct.ru

Изучение влияния растворителя на процессы комплексообразования в растворе является одной из основных задач современной координационной химии.

В настоящей работе потенциометрически определены константы устойчивости никотинамидного комплекса железа(III) в водных растворах этанола и диметилсульфоксида при помощи гальванической цепи с переносом:



где S – органический компонент смешанного растворителя.

В результате установлено, что устойчивость никотинамидного комплекса железа(III) уменьшается с ростом содержания ДМСО. Подобное влияние водно-диметилсульфоксидного растворителя характерно также для комплексов серебра(I) с никотинамидом [1], пиридином [2] и 2,2'-дипиридилем [3]. Для никотинамидных и пиридиновых комплексов меди(II) [4] наблюдается максимум устойчивости комплексов при небольших добавках ДМСО и дальнейшее уменьшение прочности с ростом концентрации ДМСО.

Увеличение концентрации этанола приводит к экстремальному изменению прочности  $FeL^{3+}$  с минимумом при 0,3 м.д. спирта. Аналогично изменяется устойчивость никотинамидного комплекса меди(II) [1], в то время как для пиридиновых комплексов меди(II) [5] и серебра(I) [6], а также для никотинамидного комплекса серебра(I) [1] обнаружено упрочнение при увеличении содержания этанола в системе.

Для выявления причин изменения устойчивости комплексов проведен анализ сольватационных вкладов реагентов в изменение энергии Гиббса переноса реакции, в ходе которого установлено, что изменение устойчивости комплекса в водно-этанольном растворителе связано в первую очередь с изменением сольватного состояния никотинамида, в то время как для водно-диметилсульфоксидного растворителя отмечено преобладание различий в изменении сольватного состояния центрального иона и его никотинамидного комплекса (вклад ионов).

Различия в сольватации комплексного и центрального ионов вносят определяющий вклад в изменение устойчивости никотинамидного комплекса  $Fe^{3+}$  при переходе от воды к ДМСО, что не характерно для реакций комплексообразования ионов d-металлов с пиридином и его производными в водно-

органических растворителях. Вероятно, это связано с глубокой энергетической и структурной перестройкой во внутренней координационной сфере центрального иона при замене молекулы растворителя на лиганд.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (ГК № П964, № 02.740.11.0253).

1. V.A. Sharnin, et al. *Inorganica Chimica Acta*, 2009, **362**, 437-442.
2. A. Grzejdziaк, B. Olejniczak, P. Seliger. *J. Mol. Liquids*, 2002, **100**, 81-90.
3. Т.Р. Усачева, И.А. Кузьмина, В.А. Шарнин. *Ж. физ. химии*, 2006, **80**, 860-863.
4. Ю.Ю. Фадеев, В.А. Шарнин, В.А. Шорманов. *Ж. неорг. химии*, 1995, **40**, 1981-1983.
5. Ю.Ю. Фадеев, В.А. Шарнин, В.А. Шорманов. *Ж. неорг. химии*, 1997, **42**, 1224-1226.
6. В.А. Шарнин, А. Гжейдзяк, Б. Олейничак. *Коорд. химия*, 1998, **24**, 776-778.

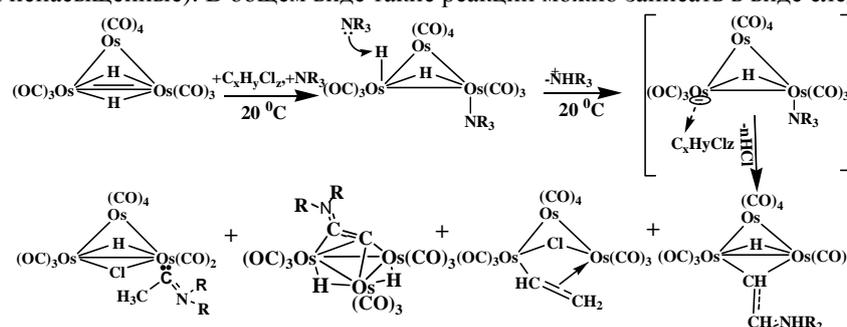
## РЕАКЦИИ $(\text{H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ С АМИНАМИ, ГАЛОИДУГЛЕВОДОРОДАМИ И КАРБОНИЛЬНЫМИ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСАМИ

Афонин М.Ю., Максаков В.А., Кирич В.П.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева ИХ СО РАН, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 3;  
mail: maksakov@che.nsk.su

Новосибирский государственный университет, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

Работа посвящена необычным реакциям гидридокарбонильного кластерного комплекса, в которых высокореакционноспособной частицей является кластерный анион, образующийся при отрыве аминами атома водорода от  $(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$  в виде протона. В реакциях использовались различные амины (первичные, вторичные, третичные, циклические), а в качестве электрофилов - галоидуглеводороды (насыщенные и ненасыщенные). В общем виде такие реакции можно записать в виде следующей схемы



Ключевыми стадиями таких реакций является отрыв терминального водорода в виде протона и атака образующегося карбонилат-аниона на атом углерода галоидуглеводорода. Дальнейшее развитие реакций зависит от типа амина, природы галоидуглеводорода других условий реакций. В результате при комнатной температуре происходит образование или разрыв связей C–C, C–N, C–H, N–H, C–Cl, C–Os, N–Os, Os–Cl. Некоторые типы кластерных комплексов, образующиеся в аналогичных процессах, показаны на схеме.

Карбонилатанион  $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]^-$  активен также в реакциях с производными различных карбонильных металлокомплексов. В таких реакциях были получены новые гетерометаллические кластеры с металлокаркасами  $\text{Os}_6$ ,  $\text{Os}_3\text{Co}$ ,  $\text{Os}_3\text{Rh}$  и другие.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГК № 02.740.11.0628.

## ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ЭПР КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ, ИММОБИЛИЗОВАННЫХ В ПОЛИМЕРНЫХ ГЕЛЯХ

Зейналов Н.А.

Институт химических проблем им. М.Ф. Нагиева Национальной АН Азербайджана  
Az 1143, Баку, Азербайджан, пр. Г. Джавида 29,  
e-mail: efendi@lan.ab.az

В настоящей работе описаны результаты исследования методом ЭПР-спектроскопии соединений никеля с алюминийорганическими соединениями (АОС), иммобилизованных в объеме полимерных носителей, являющихся перспективными катализаторами олигомеризации низких олефинов. В качестве полимерной основы использованы синтетический каучук этилен-пропилен-тройной (СКЭПТ), а в качестве комплексообразователей-лиганды: полиметакриламид (ПМАА), полиэтиленполиамин (ПЭПА), привитые методом радикальной и термической сополимеризации.

Известно для  $Ni^{2+}$  электронных состояний  $d^8$  в спектре ЭПР не наблюдается вследствие коротких времен спин-решеточной релаксации. Восстановленное состояние  $Ni^{1+}(d^9)$  является электронным аналогом ионов  $Cu^{2+}$  и может легко изучаться методом ЭПР, давая характерные спектры. Более восстановленное состояние ( $Ni^0, d^9 4s^1$ ) дает спектры ферромагнитного никеля, образующегося за счет большой энергии кристаллизации.

Из сравнения полученных методом ЭПР данных следуют, что два полимерных носителя сильно различаются по способности восстанавливать  $Ni^{2+}$ . Для системы СКЭПТ-ПМАА нанесение  $Ni^{2+}$  из хлорида и ацетилацетоната (как из толуол-метанольного раствора, так и из толуол-бензольной смеси) не сопровождается заметным появлением  $Ni^0$  или  $Ni^{1+}$ . При дальнейшей обработке гель-комплекса АОС при 203К-333К восстановление  $Ni^{2+}$  практически не идет. Даже применение триизобутилалюминия приводит к появлению лишь следов сигналов ЭПР  $Ni^0$  и  $Ni^{1+}$ .

Для системы СКЭПТ-ПЭПА наблюдается неожиданный эффект: само нанесение  $Ni^{2+}$  из обеих солей при 293К приводит к появлению в исходном гель-комплексе заметных количеств  $Ni^0$  и  $Ni^{1+}$ . Для спектров  $Ni^0$  характерны широкие линии ЭПР, в то время как спектры  $Ni^{1+}$  характеризуются анизотропными линиями, характерными для  $d^9$ -ионов. Процесс одинаковым образом протекает как в толуол-метанольном растворе, так и в смеси бензол-толуол, что свидетельствует о том, что восстановление идет не за счет спирта, а в результате взаимодействия с высоко реакционноспособной матрицей полимера. Дальнейшая обработка АОС при 293 К приводит к существенному увеличению степени восстановления никеля до  $Ni^0$  (в 7-9 раз)

Таким образом, полученные нами экспериментальные результаты показывают, что в ходе исследования взаимодействия соединений никеля с СКЭПТ-ПЭПА впервые было обнаружено, что  $Ni^{1+}$  и  $Ni^0$  могут быть получены в результате прямой реакции компонентов, без дополнительного введения АОС. Механизм восстановления включает образование комплекса с полимерным носителем с перераспределением (переносом водорода от полимера-носителя к металлу с последующим диспропорционированием  $Ni^{1+}$  до  $Ni^0$  и  $Ni^{2+}$ ).

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ТРИС- $\beta$ -ДИКЕТОНАТОВ Sc, Y, La МЕТОДОМ ФЭС И ТФП

Яшин В.А., Осьмушко И.С., Вовна В.И.

*Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия, vanja@phys.dvgu.ru*

Трис- $\beta$ -дикетонаты металлов — это соединения вида  $M(acac)_3$ . Интерес к различным аспектам строения и свойств этих комплексов связан с широким применением данных соединений в современной электронике, технике, химической промышленности и медицине. Физико-химические свойства, определяющие столь широкое применение этих соединений, обусловлены особенностями их строения и, главным образом, свойствами связи металл-лиганд. Свойства связи металл-лиганд зависят от её электронных и энергетических характеристик, которые изучаются как экспериментальными, так и теоретическими методами.

Исследования электронной структуры трис- $\beta$ -дикетонатов Sc, Y, La проводили с помощью пакета квантовохимических программ Gamess в рамках теории функционала плотности (ТФП) с типом функционала плотности B3LYP и базисом MIDI. Молекулярную структуру комплексов оптимизировали в рамках  $D_3$ -симметрии. Электронную структуру  $Sc(acac)_3$ ,  $Y(acac)_3$ ,  $La(acac)_3$  можно охарактеризовать следующим набором верхних занятых молекулярных орбиталей:  $\pi_3(a_2+e)$ ,  $n.(a_2+e)$ ,  $n_+(a_1+e)$ ,  $\pi_2(a_1+e)$ . Это обусловлено тем, что в УФЭ спектрах можно интерпретировать только области значений ЭИ до 12 эВ. Для данных соединений рассчитаны длины связей, внутрелигандные углы, энергии молекулярных орбиталей и вклад в них металла. При переходе по ряду Sc-Y-La наблюдается изменение (увеличение) длины связи металл-кислород обусловленное изменением размера атома, для трис- $\beta$ -дикетоната скандия она равняется 2,04 Å, для иттрия — 2,19 Å, для лантана — 2,42 Å. Полученные данные были соотнесены с экспериментальными данными ( $Sc(acac)_3$ ,  $Y(acac)_3$ ). Последовательность орбитальных энергий оказалась близка к последовательности полос в ФЭ спектре. При сравнении с ФЭ спектром абсолютные значения энергии орбиталей оказываются выше экспериментальных энергий ионизации на 2-2,6 эВ, что обусловлено, главным образом, дефектом Купманса. Энергии орбиталей полученные с помощью расчета  $Sc(acac)_3$  для орбитали  $\pi_3(a_2+e)$  — 5,92 эВ и 6,18 эВ, для  $n.(a_2+e)$  — 6,44 эВ и 6,75 эВ, для  $n_+(a_1+e)$  — 7,76 эВ и 7,87 эВ, для  $\pi_2(a_1+e)$  — 9,02 эВ и 9,21 эВ. Экспериментальные же данные равны:  $\pi_3(a_2+e)$  — 8,03 эВ и 8,32 эВ, для  $n.(a_2+e)$  — 8,87 эВ и 9,25 эВ, для  $n_+(a_1+e)$  — 10,05 эВ и 10,30 эВ, для  $\pi_2(a_1+e)$  — 11,6 эВ. В случае с  $Y(acac)_3$  теоретические значения орбиталей равны:  $\pi_3(a_2+e)$  — 5,96 эВ и 6,17 эВ, для  $n.(a_2+e)$  — 6,43 эВ и 6,68 эВ, для  $n_+(a_1+e)$  — 7,65 эВ и 7,86 эВ, для  $\pi_2(a_1+e)$  — 9,08 эВ и 9,11 эВ. Экспериментальные значения равны:  $\pi_3(a_2+e)$  — 7,92 эВ и 8,20 эВ, для  $n.(a_2+e)$  — 8,98 эВ и 9,14 эВ, для  $n_+(a_1+e)$  — 9,94 эВ и 10,26 эВ, для  $\pi_2(a_1+e)$  — 11,6 эВ.

**ОБРАЗОВАНИЕ И ПРЕВРАЩЕНИЕ КОМПЛЕКСНОГО КОБАЛЬТ-БРОМИДНОГО  
КАТАЛИЗАТОРА В ХОДЕ ПРОЦЕССА ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛИТЕЛЬНОГО  
АММОНОЛИЗА**

Кожарова Л.И., Насири Ф.М., Алиева А.М., Султанова Р.С., Исмаилова Т.А.

*Институт химических проблем им. М.Ф. Нагиева*

*Национальной академии наук Азербайджана,*

*AZ 1143, г Баку, пр. Г.Джавида-29*

*e-mail:chem@science.az*

Жидкофазный окислительный аммонолиз является перспективным методом переработки алкилбензолов с получением ароматических нитрилов. В качестве катализаторов этого процесса широко используют кобальт-бромидные системы, в частности, бензоат кобальта (БК) и бромид аммония в бензонитриле (БН). Растворение БК в БН становится заметным лишь при температуре 70<sup>0</sup>С и сопровождается изменением окраски от бесцветной до сиреневой. Спектр поглощения растворов БК в БН имеет два размытых максимума при 17250 и 19000 см<sup>-1</sup> и, согласно литературным данным, представляет собой спектр пентакоординированного комплекса [Co(Solv.)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup>. Добавления бромида аммония приводит к появлению в спектре четких максимумов при 14750 и 16125 см<sup>-1</sup>. Путем использования методов насыщения и изомолярных серий растворов установлено, что в этом случае происходит образование моно-, ди- и трибромидных комплексов [CoBr]<sup>+</sup>, [CoBr<sub>2</sub>] и [CoBr<sub>3</sub>] в результате вытеснения сольватных лигандов из внутренней сферы более активными лигандами-ионами брома.

При пропускании аммиака в ходе процесса аммонолиза уменьшается интенсивность поглощения в области 14750 и 16125 см<sup>-1</sup>, соответствующего бромидным комплексам, и увеличивается в области 17250-18500 см<sup>-1</sup>, что указывает на разрушение бромидных комплексов и образование новых, в которых аммиак, вытесняя ионы брома из внутренней сферы, приводит к изменению окраски из сиреневой в синюю и формированию комплексов с одновременным участием как молекул NH<sub>3</sub>, так и ионов Br<sup>-</sup>. Цвет раствора при этом меняется из синего в розовато-коричневый. Динамика изменения спектров указывает также на то, что под действием аммиака в первую очередь разрушаются полибромидные комплексы, а затем монобромидные. Разрушение кобальт-бромидного катализатора аммиаком объясняется большей донорной силой молекул NH<sub>3</sub> по сравнению с молекулами растворителя и ионами Br<sup>-</sup>. Образующиеся новые комплексные системы обладают меньшей растворимостью, в результате чего часть их выпадает в осадок. ИК - спектроскопическим анализом установлено, что осадок представляет собой комплексное соединение, в котором молекулы NH<sub>3</sub> координированы вокруг иона Co<sup>2+</sup>.

Механизм образования аммиакатных комплексов может быть представлен следующей схемой:

1. [Co(Solv)Br<sub>3</sub>]<sup>-</sup> + NH<sub>3</sub> = [Co(NH<sub>3</sub>)Br<sub>3</sub>] + Solv
2. [Co(NH<sub>3</sub>)Br<sub>3</sub>]<sup>-</sup> + NH<sub>3</sub> = [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] + Br<sup>-</sup>
3. [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]<sup>-</sup> + NH<sub>3</sub> = [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br]<sup>+</sup> + Br<sup>-</sup>
4. [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br]<sup>+</sup> + 3 NH<sub>3</sub> = [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> + Br<sup>-</sup>

Деактивация кобальт-бромидных комплексных катализаторов может быть вызвана, с одной стороны, изменениями, происходящими во внутренней сфере комплексов, а с другой – снижением их концентрации в результате выпадения осадка.

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ 5,10,15,20 — ТЕТРА(4 - ХЛОРФЕНИЛ) ПОРФИРИНАТА ЦИНКА  
С ДАВСО ПО ДАННЫМ ИЗМЕРЕНИЙ ХИМИЧЕСКИХ СДВИГОВ ЯМР И ВРЕМЕН  
РЕЛАКСАЦИИ ЯДЕР <sup>1</sup>H**

Ходов И.А., Кумеев Р.С., Никифоров М.Ю., Альпер Г.А., Мамардашвили Н.Ж.

*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*

*ikh@isc-ras.ru*

На спектрометре ЯМР Bruker Avance III 500 измерены химические сдвиги и времена релаксации T<sub>1</sub> ядер <sup>1</sup>H 5,10,15,20 — тетра(4 - хлорфенил) порфирина цинка (I) и ДАВСО в двух растворителях (хлороформе-d и бензоле-d<sub>6</sub>) при различных соотношениях молярных концентраций порфирина и субстрата. Обнаружено, что сигнал от протонов ДАВСО в спектре комплекса с порфирином сильно уширен в результате химического обмена, за исключением области малых концентраций (I). При этом не наблюдается разделения сигналов, что свидетельствует о достаточно быстром (в шкале времени ЯМР) обмене. Химический сдвиг протонов ДАВСО значительно уменьшается с увеличением концентрации (I). В хлороформе химический сдвиг уменьшается от 2.81 м.д. (без (I)) до 2.54 м.д. (при соотношении (I) к

DAVCO 1:11), 2.12 м.д. (при соотношении 1:3) и 1.6 м.д. (при соотношении 1:1). В бензоле химический сдвиг протонов DAVCO составляет 0.60 м.д. при соотношении молярных концентраций реагентов 1:2; - 0.57 м.д. при соотношении 1:0.65 и - 1.23 м.д. при соотношении 1:0.45. Такое поведение химических сдвигов протонов DAVCO является характерным при образовании комплексов DAVCO с порфиринами состава 1:1 и 1:2 и находится в соответствии с результатами квантовохимических расчетов (- 5.90 м.д. и - 8.00 м.д. для изолированных комплексов 1:1 и 1:2 соответственно) [1].

Время спин-решеточной релаксации протонов DAVCO при добавлении (I) сильно уменьшается как за счет уменьшения вращательной подвижности молекул при образовании комплексов с (I), так и в результате химического обмена DAVCO между свободным и связанным состояниями. Уже при минимальном добавлении (I) к DAVCO в хлороформе (1:11), когда пик DAVCO еще остается острым,  $T_1$  снижается от 3.6 с до 2.7 с. При дальнейшем увеличении содержания (I) в растворе, когда основной вклад в скорость релаксации вносит химический обмен, время релаксации уменьшается в несколько раз (от 9.2 с до 2.6 с в бензоле).

Механизм химического обмена при комплексообразовании DAVCO с Zn-порфириновыми рецепторами, объясняющий результаты изучения указанных объектов методом ЯМР-спектроскопии  $^1\text{H}$ , был недавно предложен в [2]. В работе [2] высказано предположение о том, что DAVCO подвергается быстрому обмену, при этом диссоциация DAVCO облегчается при связывании другой молекулы DAVCO на противоположной стороне рецептора. Это явление, как полагают авторы (2), должно быть общим для комплексообразования аминовых «гостей» с Zn-порфириновыми рецепторами.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (N09-03-00040a).*

1. R.M. Gomila, D. Quinonero, A. Frontera, P.Ballester, P.M.Deya. *J. Molec. Structure*, 2000, **531**, 381-386.
2. Y. Hitomi, J. Ohyama, M. Takegoshi, A. Audo, T.Funabki, M. Kodera, T.Tanaka. *Bull. Chem.Soc.Jap.*, 2010, **83**, 950-952.

## МЕХАНИЗМ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ КРАУН-ЭФИРА В ПОЛИМЕРНЫХ НАНООБЪЕКТАХ

Широкова А.Г., Пасечник Л.А., Яценко С.П.

*Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,*

*Екатеринбург, Россия*

*pasechnik@ihim.uran.ru*

Методом суспензионной полимеризации проведено микрокапсулирование краун-эфира, а также краун-эфира с добавками нейтральных и кислых фосфорорганических соединений. Таким образом получены мезо- и макропористые структуры с высокоразвитой поверхностью, содержащие в «холлах» химически несвязанные со стирол-дивинилбензольной матрицей инкапсулированные дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6), трибутилфосфат (ТБФ) и ди(2-этилгексил)фосфорную кислоту (Д2ЭГФК). Мониторинг комплексообразования осуществлялся с помощью ИК-спектроскопии. Добавка в процессе синтеза микрокапсул (МК) ТБФ приводит к образованию аддукта ДБ18К6-ТБФ за счет координации атома фосфора кислородом  $\text{C}_{\text{алк}}-\text{O}-\text{C}_{\text{алк}}$  – групп с изменением конформации макроцикла, а Д2ЭГФК – комплекса «хозяин-гость» за счет включения протона кислоты в полость ДБ18К6. Была изучена способность синтезированных систем к комплексообразованию с ионами металла при их контактировании с кислыми и щелочными растворами скандия.

**Кислая среда.** Установлено, что без добавок фосфорорганических соединений ион  $\text{Sc}^{3+}$  включается в полость макроцикла, а анионы кислоты и воды остаются во внешней среде, образуя сольватно разделенную ионную пару  $2[\text{ДБ18К6}\cdot\text{Sc}](\text{H}_2\text{O})_n\cdot 3\text{SO}_4$ . В МК-ДБ18К6/ТБФ скандий включается в кольцо краун-эфира путем координации с атомами кислорода  $\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}-\text{C}_{\text{алк}}$  – групп с образованием тройного комплекса ТБФ·ДБ18К6·Sc, а в случае МК-ДБ18К6/Д2ЭГФК комплексообразование происходит за счет координации  $\text{Sc}^{3+}$   $\text{C}_{\text{алк}}-\text{O}-\text{C}_{\text{алк}}$  – группами краун-эфира, уже координировавшего протон Д2ЭГФК, при наличии в первой координационной сфере  $\text{Sc}^{3+}$  ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  или  $\text{HSO}_4^-$ .

**Щелочная среда.** В МК-ДБ18К6 катион скандия, как и в кислой среде, также включается в полость ДБ18К6 с изменением ее конформации, но состав комплекса типа «хозяин-гость» иной за счет гидратированных ионов  $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$  или  $[\text{Sc}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})]^{(3-n)+}$  и координируется атомами кислорода  $\text{P}-\text{O}-\text{C}$  – групп с образованием тройного комплекса ДБ18К6·ТБФ· $[\text{Sc}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})]^{(3-n)+}$ .

Поскольку пористая структура матрицы может оказывать влияние на состав и соотношение образующихся комплексов, было изучено влияние добавок органических растворителей в процессе синтеза и строения инкапсулированного краун-эфира на морфологию синтезированных материалов. При анализе СЭМ - фотографий скола и поверхности гранул, содержащих ДБ18К6, установлено, что добавка полярного растворителя способствует формированию структуры объемных «холлов» размером 70-100 мкм и рельефной пористой поверхности, в присутствии неполярного растворителя возникает

складчатая структура, пронизанная каналами, с мелкопористой поверхностью, отсутствие растворителя приводит к получению плотных материалов и сглаживанию поверхности. 18-Краун 6, в формуле которого отсутствуют бензольные кольца, инкапсулируется с образованием плотной однородной структуры с гладкой поверхностью и одиночными «холлами» размером 20-30 мкм.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант №10-03-96039-р\_урал\_а и Президиума УрО РАН, молодежный грант № 10-3-ИП-168.

## ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ ВАНАДИЯ (V) И СЕЛЕНА (VI) С 4-СУЛЬФО-2(4'-СУЛЬФОНАФТАЛИН-1'-АЗО)НАФТОЛОМ-1

Чеботарев А.Н., Рабошвиль Е.В., Ефимова И.С.

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, Одесса, Украина

[alexch@ukr.net](mailto:alexch@ukr.net)

В координационной и аналитической химии особый интерес представляют реакции комплексообразования между органическим лигандом (реагентом) и ионом металло-комплексообразователем переменной валентности, сопровождающиеся процессом взаимного окисления-восстановления. Преимуществом таких реакций является ограниченный круг металлов (М), способных принимать участие в реакциях комплексообразования, так как зачастую величина окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) некоторых редокс-пар ионов М, является недостаточной для осуществления окислительно-восстановительной реакции (ОВР) без использования дополнительных активационных факторов: введения вспомогательных редокс-компонентов или подведения внешнего ОВП.

Примерами подобных реакций могут служить взаимодействия редокс-реагента 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтолом-1 (кармоазин – КАН) с редокс-парами следующих ионов:  $E^0(\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ В}$ ;  $E^0(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = 0,907 \text{ В}$ ;  $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ В}$  и  $E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,74 \text{ В}$  описанные авторами в работах [1-5].

В продолжение ранее выполненных исследований в данной работе изучены особенности взаимодействия КАН с ионами ванадия(V) и селена(VI), редокс-пары которых обладают значительной величиной ОВП:  $E^0(\text{VO}_3^-/\text{V}^{3+}) = 1,26 \text{ В}$  и  $E^0(\text{SeO}_4^{2-}/\text{Se}^{4+}) = 1,15 \text{ В}$ . Редокс-метрические измерения в исследуемых системах (КАН – М) позволили установить стехиометрию образующихся комплексных соединений (КС). На основании спектрофотометрических исследований в видимой и УФ-области электронных спектров водного раствора КАН ( $\lambda_{\text{макс}} = 530 \text{ нм}$ ) и его комплексов с V(V) и Se(VI) при  $\lambda_{\text{макс}} = 365 \text{ нм}$  и  $\lambda_{\text{макс}} = 375 \text{ нм}$  соответственно можно утверждать, что наблюдаемый гипсохромный сдвиг  $\lambda_{\text{макс}}$  для КАН в ближнюю УФ-область спектра обусловлен нарушением сопряженности в хромофорной системе его молекулы, вследствие протекания ОВР, сопровождающегося окислением КАН до кармоазона (КОН) и восстановлением V(V) до V(III) и Se(VI) до Se(IV) с последующим образованием между ними соответствующих КС состава —  $[\text{V}^{\text{III}}(\text{KOH})_3]^n$  (I) и  $[\text{Se}^{\text{IV}}(\text{KOH})_4]^n$  (II). Наличие во вновь образованной химической системе ионов V(III) и Se(IV) доказано экспериментально с использованием так называемых «перехватчиков» (маскирующих лигандов) на данные ионы. Экстракционным методом установлен заряд новообразованных КС и их величины, равные  $6^-$  и  $8^-$  соответственно для I и II, за счет внешнеобращенных ионизированных сульфогрупп, что и подтверждает бидентатный характер координации молекул КОН. Рассчитаны физико-химические характеристики образующихся КС.

1. А.Н. Чеботарев, И.С. Ефимова, Е.М. Гузенко, Т.М. Щербакова. *XXIII междунар. Чугаевской конф. по координац. химии*, 4-7 сентября 2007, 247-248.
2. А.Н. Чеботарев, И.С. Ефимова, Е.М. Гузенко, Т.М. Щербакова. *Укр. хим. журн.*, 2008, **74**, 7-12.
3. А.Н. Чеботарев, И.С. Ефимова. *Вісн. харк. ун-ту, Хімія*. 2008, **16**, 136-141.
4. А.Н. Чеботарев, И.С. Ефимова, М.Н. Хомутова. *Укр. хим. журн.*, 2009, **75**, 106-110.
5. А.Н. Чеботарев, И.С. Ефимова *Методы и объекты химического анализа*. 2010, **5**, 172-178.

## THERMOCHEMISTRY OF CA, MG COMPLEXES OF HYDROXYETHENEDIPHOSPHONIC ACID

Ovchinnikov V.V., Lapteva L.I., Muzafarov N.R. Sadrieva E.D.

*A.N.Tupolev Kazan State Technical University, Kazan, Russia*

[chem\\_vvo@mail.ru](mailto:chem_vvo@mail.ru)

The enthalpy of combustion ( $\Delta_{\text{comb}}H \pm 0.5\%$ ,  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) of the hydroxyethenediphosphonic acid (HEDPA)(I),  $\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_7\text{P}_2$ :  $-1595.5 \pm 10.2$ ) in the condensed state have been determined with the use of the equation

$$\Delta_{\text{comb}}H = -131.8 - 108.2 (N-g),$$

in which  $N$  is a number bond-forming (valence) electrons less the number ( $g$ ) of lone electron pairs of

## Секция 2

heteroatoms (for  $P^V$   $g=0$ , for  $:O:^{II}$   $g=2$ ). Such dependence was deduced by us previously on the basis of  $\Delta_{comb}H$  of 4-th different phosphorus acids [1]. Other equation

$$\Delta_{comb}H = -283.6 - 106.8 (N-g)$$

has been used for the calculation of the combustion enthalpy for neutral phosphorus and metal containing complexes:  $Ca_2$ -HEDPA (**II**,  $C_2H_4O_7P_2Ca_2$ :  $-1580.1 \pm 7.9$  kJ mol<sup>-1</sup>) and  $Mg_2$ -HEDPA (**III**,  $C_2H_4O_7P_2Mg_2$ :  $-1580.1 \pm 7.9$  kJ mol<sup>-1</sup>) because in composition of its are not included the acidic fragments [2].

The formation enthalpies of the acid (**I**) and complexes (**II-III**) in condensed state ( $\Delta_f H^\circ$ :

$-2035.5 \pm 8.0$ ,  $-2750.0 \pm 13.7$  and  $-2682.1 \pm 13.4$  correspondingly) were calculated via Hess law and the  $\Delta_f H^\circ_{aq}$  values ( $-2107.9 \pm 10.5$ ,  $-2682.1 \pm 13.4$ ,  $-2782.5 \pm 13.9$  kJ mol<sup>-1</sup> for the same I-III substances) in water shell ( $w_s, \Delta_{ws}H$ :  $-72.4 \pm 1.5$ ,  $-116.7 \pm 1.5$ ,  $-100.4 \pm 1.5$  kJ mol<sup>-1</sup> correspondingly) for its were founded as the sum

$$\Delta_f H^\circ_{aq} = \Delta_f H^\circ_{cond} + \Delta_{ws}H.$$

The last magnitudes were calculated with the use of molecular mechanics method.

Necessary to note the known opinion, that these Ca and Mg complexes really used in the water preparation for the heating system, but their thermodynamics is not full studied.

1. Ovchinnikov, V.V. and Muzafarov, N.R. *Rus. J. Phys. Chem.* 2008, **82**, 1979.
2. Ovchinnikov, V.V. and Muzafarov, N.R. *Rus. J. General. Chem.*, 2009, **79**, 1220.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМОНОВОЙ КИСЛОТЫ С ИОНАМИ ЛИТИЯ(I) И НАТРИЯ(I) В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Буков Н.Н., Пирогова А.Н., Волынкин В.А., Шурыгин А.Я., Панюшкин В.Т.  
*Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия*  
*bukov@chem.kubsu.ru*

Коменовая (5-гидрокси-4-оксо-4Н-пиран-2-карбоновая) кислота – далее  $H_2A$ , получаемая ферментацией глюконобактеров, входит в состав антибактериального лекарственного препарата «Бализ», который показал высокую эффективность и нашел применение в медицинской практике [1]. Считается также [2], что  $H_2A$  оказывает влияние на функционирование медленных натриевых каналов и может рассматриваться как основной компонент для создания препаратов, купирующих болевой синдром. Высокая реакционная способность, большой синтетический потенциал, а также возможность практического использования в качестве биологически активного препарата позволяет использовать коменовую кислоту как лиганд при синтезе координационных соединений с ионами металлов. Являясь окси-кето-карбоновой кислотой, коменовая кислота в водном растворе диссоциирует по двум ступеням, образуя, в зависимости от pH среды, различно протонированные формы. Так как каждая такая форма способна к координации с ионом металла, различное их соотношение в растворе позволяет предполагать и различное строение образующихся в растворе солей и комплексных соединений.

Нами было проведено исследование структурных особенностей коменовой кислоты и ее соединений с ионами лития и натрия в водном растворе и твердом состоянии. Синтез изучаемых соединений проводили смешиванием 0,1 М горячего (80 °С) раствора  $H_2A$  и карбонатов лития и натрия в эквимолярном соотношении. Растворы выдерживали в течение суток, затем упаривали до образования мелкокристаллического осадка. Кристаллы отфильтровывали, промывали холодным спиртом и сушили в эксикаторе над хлоридом кальция. Результаты элементного и термогравиметрического анализа позволяют предполагать следующие брутто-формулы выделенных соединений:  $M(HA) \cdot H_2O$  и  $M_2(A) \cdot H_2O$ , соответственно.

Для выяснения строения образующихся соединений были исследованы их ИК спектры и спектры мультядерного ЯМР. Проведенное исследование позволяет сделать следующие выводы о строении коменовой кислоты и её соединений. Коменовая кислота в твердом виде присутствует в виде димеров. Монозамещенные соединения образованы взаимодействием ионов лития и натрия с карбоксильной группой. Бизамещенные соединения лития и натрия имеют различную структуру. Так, комплекс натрия образован замещением водорода в 5-оксигруппе и дополнительной координацией с карбонильной группой  $\gamma$ -пирона. Ион же лития координируется карбоксильной группой и дикетонной группировкой коменовой кислоты. Дополнительным свидетельством участия в координации карбонила  $\gamma$ -пирона может быть углубление окраски комплекса (от желтой для монозамещенного, до оранжевого – для бизамещенного).

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-03-00595-а).*

1. А.Я. Шурыгин. Препарат Бализ. Краснодар: КубГУ, 2001. 416 с.
2. И.В. Рогачевский, И.Б. Плахова. *Ж. общ. химии.* 2006. Т.76. №11. С. 1904

## ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНЕТОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ БИЯДЕРНЫХ МЕТАЛЛ-ХЕЛАТОВ МЕДИ(II) С 1,2-ДИГИДРО-4Н-3,1-БЕНЗОКСАЗИНАМИ

Буков Н.Н.<sup>1</sup>, Панюшкин В.Т.<sup>1</sup>, Пушкарева К.С.<sup>1</sup>, Луков В.В.<sup>2</sup>, Коган В.А.<sup>2</sup>, Исаева Э.Л.<sup>3</sup>, Шамсутдинова М.Х.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

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

<sup>3</sup>Чеченский государственный университет, Грозный, Россия

bukov@chem.kubsu.ru

Незамещенные в четвертом положении дигидробензоксазины способны к таутомерному превращению в линейную азометиновую форму (основания Шиффа), наиболее ярко это выражено у соединений, где альтернативная неопредельная структура стабилизирована внутримолекулярной водородной связью или донорно-акцепторной связью с ионами переходных элементов с образованием не только моно-, но и биядерных металл-хелатов.

Целью данной работы являлось определение строения и магнитных свойств комплексных соединений меди(II) с 2-[2-гидроксифенил]-4,4-дифенил-1,2-дигидро-4Н-3,1-бензоксазином (**L1**) и 2-[2-гидрокси-5-нитрофенил]-4,4-дифенил-1,2-дигидро-4Н-3,1-бензоксазином (**L2**) в растворе методами молекулярной спектроскопии и сопоставление полученных результатов с данными рентгеноструктурного анализа для твердого комплекса иона меди(II) с **L1**, описанного ранее [1].

Синтез комплексов осуществляли непосредственным взаимодействием спиртовых растворов ацетата меди с **L1** и **L2**, как описано в [1].

Изучение методами электронной и ЭПР спектроскопии комплексов состава 1:2 дало основание предположить наличие полиэдра  $Cu[O_4N_2]$  с образованием тетрагональной или ромбической бипирамиды. Анализ значений параметров рассчитанных по методу модели углового перекрытия позволяет считать второй вариант более предпочтительным, так как для него выполняется ряд очевидных соотношений, характерных для координационных связей меди(II) с N- и O-содержащими донорными группами. По данным спектров ЭПР при комнатной температуре в порошке, наблюдается аксиальная симметрия ближайшего окружения иона меди. В спектре ЭПР соединения  $Cu(L2)_2$  в растворе хлороформа наблюдается сверхтонкая структура (СТС) от атома меди и дополнительная сверхтонкая структура (ДСТС) от атомов азота.

В свою очередь, для комплексов состава 1:1, показано, что в растворе комплекс существует в виде биядерной молекулы:  $[Cu_2(L1)_2Ac_2]$ . Формирование же кристаллической структуры твердого комплекса происходит за счет образования связи между вторым атомом кислорода карбоксильной группы ацетатного аниона и атомом водорода трифенилкарбинольной группы с последующей «шахматной» упаковкой образованных структурных единиц. Исследование температурной зависимости молекулярной магнитной восприимчивости комплексов меди(II) в поликристаллическом состоянии указывает на наличие обменного взаимодействия антиферромагнитного типа между двумя ионами меди ( $2J = -57,8 \text{ см}^{-1}$ ), что согласуется с данными РСА [1]. Антиферромагнитный характер обмена связан с изменением типа симметрии орбиталей центрального иона в биядерном комплексе.

1. В.Т. Панюшкин, Т.Е. Апенешева, В.И. Сокол, В.С. Сергиенко, К.С. Пушкарева, С.Н. Болотин, Ф.А. Колоколов, Е.В. Громачевская, А.А. Бородавко, Т.П. Косулина. *Коорд. химия*. 2007. Т.33. №9. С. 686.

## ПРОЯВЛЕНИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСПЛАВАХ $MgCl_2$ -KCl И ИХ РЕЛАКСАЦИЯ В АКТИВИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

Шабанов О.М., Качаев Р.Т.

Дагестанский государственный университет,

367025, Махачкала, ул. Гаджиева, 43а, Республика Дагестан, Россия,

e-mail: [shabanov-osman@rambler.ru](mailto:shabanov-osman@rambler.ru)

Расплавы в системе  $MgCl_2$ -KCl сильно ассоциированы. Образование комплексных ионов в расплавленных электролитах в значительной степени определяет их поведение и могут обусловить причины снижения выходов по току и энергии при электролитическом получении магния [1]. Спектры КР подтверждают наличие в этих равновесных расплавах многообразие структурных единиц в виде комплексных ионов, а структурный фактор показывает наличие признаков промежуточного порядка в ионной структуре [2]. Диссоциация комплексных ионов на элементарные ионы в результате внешних воздействий могла привести к снижению удельного сопротивления электролита и повышению выходу металла по энергии.

Нами установлено, что электропроводность расплавленных электролитов возрастает с увеличением напряженности электрического поля (НЭП) в режиме микросекундных импульсов, на основе анализа осциллограмм высоковольтных разрядов в них. С увеличением НЭП электропроводности возрастают и достигают предельных значений, превышающих низковольтные  $\chi(0)$  до 440%. После завершения импульсов электропроводность расплава оказывается возросшей до 40%. На рис.1 приведен пример зависимости относительной разности  $\Delta\chi/\chi(0)$  в зависимости от времени после завершения импульсов.

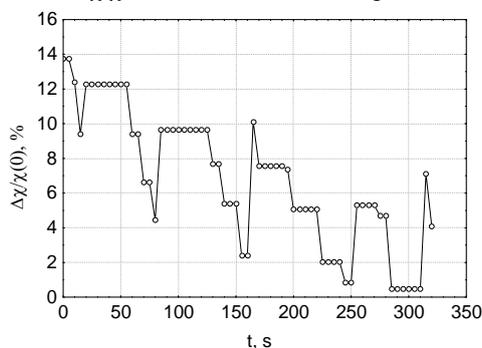


Рис.1.Изменение величин  $\Delta\chi/\chi(0)$  смеси 0.2MgCl<sub>2</sub>-0.8KCl, активированной одним импульсом с амплитудой напряжения 2,2 kV.

Кривая релаксации показывает, что неравновесное состояние сохраняется более 5 минут, и она проявляет ступенчато-колебательный характер. Наблюдаемые срывы и взлеты проводимости можно отнести к релаксационным процессам превращений с восстановлением распределения пяти структурных единиц MgCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Mg<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>3-</sup>, MgCl<sub>3</sub><sup>-</sup>, MgCl<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, характерных для равновесного расплава.

Работа при фин. поддержке РФФИ, проект 09-08-00141-а, нац. контракт 14.740.11.0803.

1. S.-Y. Yoon, J.H. Flint, G.J. Kipouros, D.R. Sadoway. *D.R. J. Light Metals*, 2001, **1**, 111
2. B.K. Sharma, M. Wilson. *Phys. Rev. B*, 2006, **73**, 060201.

### ОБРАЗОВАНИЕ СМЕШАННОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ВИСМУТА(III) С СЕРСОДЕРЖАЩИМИ ГРУППАМИ, КОВАЛЕНТНО ЗАКРЕПЛЕННЫМИ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА, И ДИТИЗОНОМ

Лосев В.Н.<sup>1</sup>, Макаренко Ю.Д.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл», Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

vesol@online.ru

Для извлечения висмута из растворов применяется сорбционное концентрирование с использованием комплексообразующих сорбентов, в том числе, кремнезёмов с ковалентно связанными с их поверхностью органическими серосодержащими группами (L). Жёсткое закрепление функциональной группы на поверхности кремнезёма не позволяет образовывать координационно-насыщенных (по привитому лиганду) комплексов висмута(III). В этом случае реализуется возможность координации поверхностным комплексом висмута(III) других лигандов (L<sub>1</sub>) из раствора с образованием на поверхности сорбента смешаннолигандных интенсивно окрашенных комплексов SiO<sub>2</sub>-L-Bi-L<sub>1</sub>.

Кремнезёмы химически модифицированные N-пропил-Nг-аллилтиомочевинными (АТМС), меркаптопропильными (МПС) и дитиокарбаминатными (ДТКС) группами количественно извлекают висмут(III) в диапазоне кислотности от 4 M HCl до pH 1 с временем установления сорбционного равновесия, не превышающем 5 мин. При максимальной степени заполнения металлом на поверхности ХМК образуются соединения стехиометрии Bi : L = 1:3, где L серосодержащая группа, ковалентно закреплённая на поверхности кремнезёма. В качестве внешнего лиганда использован дитизон, как широко распространённый реагент для определения висмута [1].

Исследованы закономерности образования смешаннолигандных комплексов висмута(III) на поверхности АТМС, МПС и ДТКС в зависимости от концентрации привитых групп, иона металла и дитизона. Спектры диффузного отражения (СДО) поверхностных смешаннолигандных комплексов висмута(III) на поверхности АТМС характеризуются полосами поглощения с максимумами при 430-450 нм, МПС - 500-510 нм, и ДТКС - 450, 490 нм.

При повышении концентрации поверхностных серосодержащих групп и низкой концентрации висмута происходит уменьшение интенсивности полос поглощения, что свидетельствует о снижении количества

поверхностных смешаннолигандных комплексов. Данный эффект связан с образованием на поверхности ХМК с высокой концентрацией поверхностных групп координационно-насыщенных (по привитому лиганду) комплексов висмута(III) и невозможности координации дитизона из раствора.

Эффект образования смешаннолигандных комплексов может быть использован для сорбционно-фотометрического определения висмута. Однако, для использования при сорбционно-фотометрическом определении висмута в виде смешаннолигандных комплексов необходимо, чтобы поверхностная концентрация функциональных групп была минимальной, что обеспечивает достижение низких пределов обнаружения.

1. Пилипенко, А. Т. Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии. М.: Химия, 1983. 224 с.

### УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ МАГНИЯ (II) БЕНЗОАННЕЛИРОВАННЫХ ПОРФИРАЗИНОВ В ПРОТОНОДОНОРНОЙ СРЕДЕ

Ишуткина М.В., Малясова А.С., Кокарева Е.А., Хелевина О.Г.

ГОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Иваново, Россия  
 НИИ Макрогетероциклических соединений «Ивановского государственного химико-технологического университета»  
 helevina@isuct.ru

Исследована кинетика процессов диссоциации комплексов магния (II) бензоаннелированных порфиразинов:

- окта(*мета*-трифторметилфенил)порфиразина;
- 2,3,7,8,12,13-гекса(*мета*-трифторметилфенил)бензопорфиразина;
- 2,3,12,13-тетра(*мета*-трифторметилфенил)дибензопорфиразина;
- 2,3,7,8-тетра(*мета*-трифторметилфенил)дибензопорфиразина;
- 2,3- ди(*мета*-трифторметилфенил)трибензопорфиразина;
- 5,7-дифенил- 1,4-дiazепинотрибензопорфиразина

в среде бензол-уксусная кислота. Определены кинетические параметры и предложены схемы механизма процессов диссоциации комплексов.

На основании изучения реакции диссоциации комплексов магния установлено, что аннелирование одного бензольного кольца уменьшает кинетическую устойчивость комплексов.

Введение электроноакцепторных трифторметильных групп в фенильные кольца макроцикла увеличивает скорость диссоциации комплексов.

Установлен ряд устойчивости изученных комплексов в реакции диссоциации в среде бензол-уксусная кислота.

### РЕДОКС-ПРЕВРАЩЕНИЯ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВИНИЛИДЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ И ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Бурмакина Г.В.<sup>1,2</sup>, Зимонин Д.В.<sup>1</sup>, Верпекин В.В.<sup>1</sup>, Чудин О.С.<sup>1</sup>, Антонова А.Б.<sup>1</sup>, Рубайло А.И.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

[bgv@akadem.ru](mailto:bgv@akadem.ru)

Методами полярографии и циклической вольтамперометрии на Hg- и Pt-электродах в ацетонитриле (фоновый электролит 0.1 М Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, электрод сравнения Ag/0.1 М AgNO<sub>3</sub>, в MeCN) изучены редокс-превращения винилиденовых комплексов рения: моноядерного Cr(CO)<sub>2</sub>Re=C=CHPh (**1**) и биядерных Cr(CO)<sub>2</sub>RePt(μ-C=CHPh)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**2**), Cr(CO)<sub>2</sub>RePd(μ-C=CHPh)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**3**), Cr(CO)<sub>2</sub>RePt(μ-C=CHPh)dppp (**4**).

Установлено, что для этих комплексов характерны необратимые процессы восстановления и окисления. Комплекс (**1**) восстанавливается в две одноэлектронные стадии при E<sub>1/2</sub> = -2.21 и -2.84 В, окисляется в одну одноэлектронную стадию при E<sub>1/2</sub> = 0.32 В. Восстановление и окисление биядерных комплексов **2-4**, имеющих связи Re-Pt, Re-Pd и фосфорсодержащие лиганды (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> или dppp, в отличие от моноядерного комплекса **1**, протекают при более отрицательных значениях потенциалов (E<sub>1/2</sub> первых стадий восстановления изменяются от -2.44 до -2.82 В, окисления от -0.15 до -0.20 В). Таким образом, присоединение электронодонорной группировки ML<sub>2</sub> (M = Pt, Pd; L<sub>2</sub> = (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, dppp) к моноядерному комплексу **1** приводит к смещению значений редокс-потенциалов биядерных комплексов **2-4** в катодную область.

Замена атома Pt в комплексе **2** на атом Pd приводит к смещению значения потенциала первой одноэлектронной стадии восстановления комплекса **3** в анодную область по сравнению с  $E_{1/2}$  восстановления комплекса **2**, что согласуется с большей электронодонорной способностью атома Pt по сравнению с атомом Pd. Восстановление комплекса **2** протекает в три одноэлектронные стадии ( $E_{1/2} = -2.59, -2.75$  и  $-3.00$  В), а комплекса **3** – в две стадии ( $E_{1/2} = -2.44$  и  $-2.90$  В), при этом на второй стадии восстановления **3** присоединяются два электрона.

Замена двух терминальных лигандов  $PPh_3$  при атоме Pt в комплексе **2** на хелатный лиганд  $dppr$  приводит к смещению значений потенциалов первых одноэлектронных стадий восстановления ( $E_{1/2} = -2.82$  В) и окисления ( $E_{1/2} = -0.20$  В) комплекса **4** в катодную область по сравнению с редокс-потенциалами комплекса **2** ( $E_{1/2}$  восстановления  $-2.59$ ,  $E_{1/2}$  окисления  $-0.15$  В).

Значения потенциалов второй одноэлектронной стадии окисления комплексов **2-4** ( $E_{1/2} = 0.32$  В) совпадают с  $E_{1/2}$  окисления комплекса **1**. Такое электрохимическое поведение свидетельствует о том, что в результате одноэлектронного окисления биядерных комплексов **2-4** образуются соответствующие катион-радикалы, распадающиеся с образованием моноядерного винилиденового комплекса **1**.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (Проект № 7.18) и РФФИ (грант № 10-03-90751-моб\_ст.).*

### РЕДОКС-ПРЕВРАЩЕНИЯ ГЕТЕРОЯДЕРНОГО $\mu$ -ВИНИЛИДЕНОВОГО КОМПЛЕКСА [Cp(CO)<sub>2</sub>ReCu( $\mu$ -C=CHPh)( $\mu$ -Cl)]<sub>2</sub>

Бурмакина Г.В.<sup>1,2</sup>, Зимонин Д.В.<sup>1</sup>, Чудин О.С.<sup>1</sup>, Смольников Н.Н.<sup>1</sup>,  
Антонова А.Б.<sup>1</sup>, Васильев А.Д.<sup>2,3</sup>, Рубайло А.И.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

<sup>3</sup> Институт физики им. Л.В. Куренского СО РАН, Красноярск, Россия

bgv@akadem.ru

Методами полярографии и циклической вольтамперометрии на Hg- и Pt-электродах в ацетонитриле изучены редокс-реакции [Cp(CO)<sub>2</sub>ReCu( $\mu$ -C=CHPh)( $\mu$ -Cl)]<sub>2</sub> (**1**) – первого винилиденового комплекса со связью Re-Cu. Комплекс, согласно данным РСА, представляет собой димер, два биядерных фрагмента которого связаны друг с другом асимметричными хлоридными мостиками (Рис. 1).

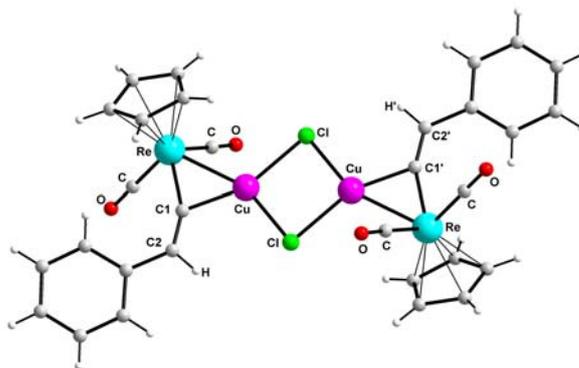
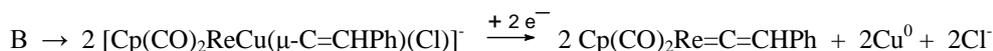
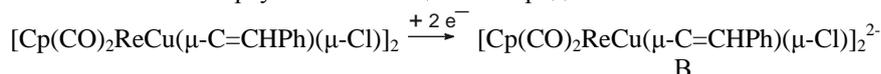


Рис. 1. Структура молекулы [Cp(CO)<sub>2</sub>ReCu( $\mu$ -C=CHPh)( $\mu$ -Cl)]<sub>2</sub> (**1**).

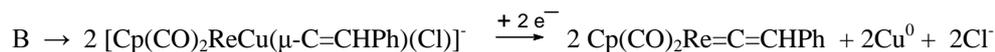
На основании полученных экспериментальных данных предложена схема редокс-превращений комплекса **1**.

Восстановление на ртутном каплюющем электроде:

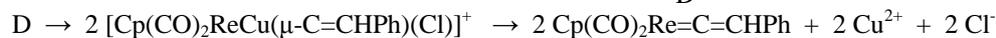
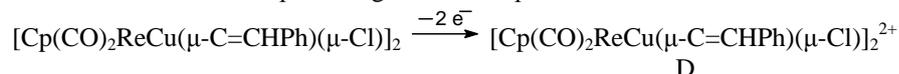


Восстановление на Pt-электроде:





Окисление на стационарных Hg- и Pt-электродах:



Таким образом, при электрохимическом восстановлении и окислении комплекса **1** происходит последовательное расщепление связей Cu-Cl, Re-Cu и Cu-C, что согласуется с рядом уменьшения легкости расщепления связей M-Hal > M-M > M-C в редокс-реакциях известных комплексов переходных металлов.

### THE FIRST DIRECT INTERPRETATION OF $^{13}\text{C}$ -NMR DATA OF HETEROLEPTIC TRIPLE-DECKER LANTHANUM (PORPHYRINATO)(PHTHALOCYANINATE)

Birin K.P., Gorbunova Yu.G., Tsvadze A.Yu.

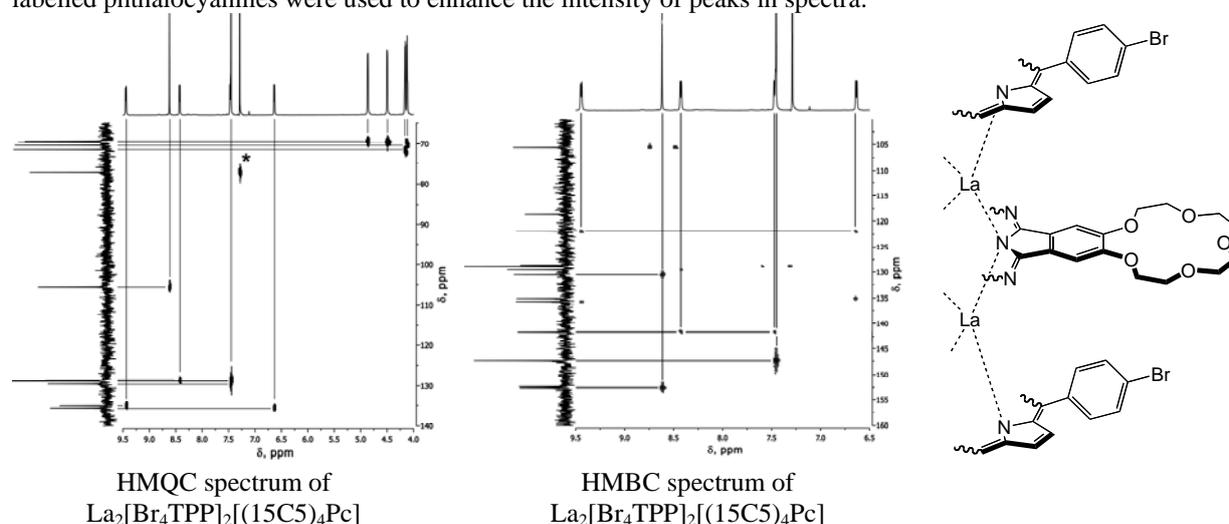
*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS*

*N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS*

*Leninsky pr., 31, Moscow, Russia, 119991*

E-mail: *yulia@igic.ras.ru, kirill.birin@gmail.com*

NMR is informative method for investigation of lanthanide complexes with porphyrins and phthalocyanines. Most investigations of lanthanide heteroleptic complexes with tetrapyrrolic ligands were performed with application of  $^1\text{H}$ -NMR, including analysis of lanthanide-induced shifts [1,2]. Nevertheless, high value of information can be obtained from  $^{13}\text{C}$ -NMR data. Concentration-induced aggregation limits the concentration of NMR samples that together with low NMR sensitivity and natural abundance of  $^{13}\text{C}$  isotope complicates the acquirement of spectra. Assignment of  $^{13}\text{C}$ -NMR resonance peaks is also a complicated task. There is only one work devoted to interpretation of  $^{13}\text{C}$ -NMR of heteroleptic lanthanide sandwich-type complexes [3], where  $^{13}\text{C}$ -labelled phthalocyanines were used to enhance the intensity of peaks in spectra.



We succeeded to acquire  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of lanthanum complex  $\text{La}_2[\text{Br}_4\text{TPP}]_2[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]$  at sample concentration of  $10^{-4}\text{M}$  with 8k scans. Application of a set of magnetization transfer techniques allowed interpretation of  $^{13}\text{C}$ -NMR of the compound. INEPT polarization transfer allowed to separate resonances of quaternary carbons from ones of  $\text{CH}_n$  fragments. Precise parameterization of proton-detected  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  correlations revealed all  $^1J$ - and  $^2J$ -interactions. Gradient-enhanced HMQC technique allowed to reveal all direct H-C-interaction and assign signals of  $\text{CH}_n$  fragments. The ge-HMBC correlation determined two-bond H-C-interactions and allowed to assign quaternary carbons. Thus, the applied set of correlations allowed to assign all resonances in  $^{13}\text{C}$ -NMR of the complex without  $^{13}\text{C}$ -labelling.

*The authors are grateful to Foundation of Russian President for support of young scientists (grant MK-212.2010.3) and RFBR (grant 11-03-00968a).*

1. Martynov A.G., Gorbunova Yu.G. *Polyhedron*, 2010, 29 (1), 391-399.
2. Birin K.P., Gorbunova Yu.G., Tsvadze A.Yu. *Magn. Reson. Chem.*, 2010, 48 (7), 505-515.
3. Pushkarev V.E., Shulishov E.V., Tomilov Yu.V., *et al. Mendeleev Commun.*, 2007, 4, 218.

## ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНАТЫ ОКСОВАНАДИЯ(IV) В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Попова Т.В., Щеглова Н.В.

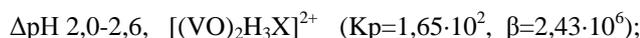
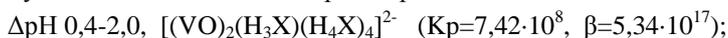
*Марийский государственный университет, Йошкар-Ола, Россия, [tvpopova@marsu.ru](mailto:tvpopova@marsu.ru)*

Координационная химия ванадия в растворах в значительной степени представлена химией комплексных соединений оксованадия(IV). Биологически активные комплексные соединения оксованадия(IV), координирующие нуклеотиды через атомы кислорода фрагментов ортофосфорной кислоты, оказывают прямое воздействие на внутриклеточные ферменты в процессах переноса фосфонатных групп. Реакции комплексообразования ионов оксованадия(IV) с полифосфовыми кислотами и их производными являются вполне адекватными моделями биохимических процессов, изучение которых очень важно для понимания биохимической роли ионов ванадила(IV).

Комплексообразующие свойства иона ванадила(IV) обеспечиваются высокой электрофильностью атома ванадия в степени окисления +4 с электронной конфигурацией  $T_{2g}^1$  и октаэдрической формой аквакомплекса, в котором атом кислорода иона оксованадия(IV) занимает положение по аксиальной линии, вызывая искажение геометрии иона и повышая его реакционную способность. Гидратированный пентаакваванадил-ион устойчив в водном растворе только в очень кислых средах с  $pH < 3$  [1].

В работе применяли водный раствор хлорида оксованадия(IV) ( $\lambda_{max}=770$  нм), полученный по методике [2]. СФ-методом и методом рН-метрии изучено состояние ионов оксованадия(IV) в водном растворе оксиэтилидендифосфоновой кислоты ( $oedph$ ,  $H_5X$ ) в широком диапазоне значений рН 0,4-12,5. Установлено, что состав координационной сферы  $oedph$ -комплексов ванадила(IV) зависит как от исходного мольного соотношения компонентов, так и от рН растворов. Связывание ионов оксованадия(IV) анионами оксиэтилидендифосфоновой кислоты регистрируется в ЭСП растворов батохромным смещением с гиперхромными эффектами.

Образование оксиэтилидендифосфонатов оксованадия(IV) начинается в сильно кислой среде при рН 0,4. Графическая зависимость оптической плотности растворов от рН имеет сложный вид ( $\lambda_{opt}=810$  нм), что характеризует многообразие процессов взаимодействия в системе  $\langle VOCl_2-H_5X-H_2O \rangle$ , происходящих при постепенном уменьшении кислотности растворов:



До рН 5,5 зарегистрировано образование биядерных комплексных частиц с мольным отношением 2:1 и 2:5 и моноядерного комплекса 1:1. Высокие значения констант равновесия моделируемых реакций свидетельствуют о термодинамической выгодности биядерных частиц. В области  $\Delta pH \ 2,9-4,5$  смоделирован процесс комплексообразования со сложной внутримолекулярной перегруппировкой, в соответствии с которой образование моноядерного  $oedph$ -комплекса оксованадия(IV) 1:1 из биядерной частицы 2:5 происходит через образование биядерного иона с мольным соотношением 2:1.

1. Сальников Ю.И., Глебов А.Н., Журавлева Н.Е.// Журн. неорганической химии.-1986.- Т.31, №6.- С. 1603–1606.
2. Руководство по неорганическому синтезу /Под ред.Г.Брауэра.- М.:Мир, 1985.-Т.5.-С.1518-1519.

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ(III) С ДИЭТИЛЕНТРИАМИНОМ

Щеглова Н.В., Попова Т.В.

*Марийский государственный университет, Йошкар-Ола, Россия,  
[ecoanalit@marsu.ru](mailto:ecoanalit@marsu.ru)*

В последнее время проявляется все больший интерес к комплексным соединениям никеля(III), что связано с обнаружением высокоокисленных форм этого металла в активном центре ряда ферментов и протеинов (гидрогеназа, супероксиддисмутазы, СО-дегидрогеназа, уреазы и др.). Стабилизация состояния окисления никеля(III), как правило, обеспечивается за счет координирования лигандов с высоконуклеофильными атомами азота. Поэтому применение полиаминных комплексообразующих реагентов является одним из наиболее эффективных способов синтеза соединений никеля(III).

Синтез комплексных соединений никеля(III) с диэтилентриамином ( $deta$ ) осуществляли с использованием в качестве окисляющего агента персульфата аммония. Для сохранения гомогенности системы и предотвращения выделения в щелочной среде малорастворимого гидратированного оксида никеля(III) проводили предварительное связывание ионов никеля(II) в бис-диэтилентриаминный

комплекс. Изучение процессов хелатирования катионов никеля(III) диэтилентриамином в водных растворах проводили спектрофотометрическим методом с регистрацией оптических характеристик в видимой части спектра. Образование диэтилентриаминникеля(III) сопровождалось появлением интенсивной коричнево-красной окраски раствора и формированием в электронном спектре поглощения полосы светопоглощения с максимумом на длине волны 340 нм, характерной для полиаминных комплексных частиц никеля(III). При сравнительном исследовании раствора диметилглиоксиматного комплекса никеля(III) установлено, что в ЭСП также регистрируется полоса света поглощения в области коротких длин волн ( $\lambda_{\max}=310$  нм), что подтверждает образование в системе с диэтилентриамином трехзарядных ионов никеля. Высокая интенсивность светопоглощения окрашенных растворов никеля(III) как в присутствии диметилглиоксима, так и диэтилентриаминна, позволяет оперировать содержанием никеля в растворах на уровне 0,1 ммоль/л. В отличие от *deta*-комплексов никеля(II), устойчивых в диапазоне pH 6,0-13,0, образующийся диэтилентриаминникеля(III) стабилен в слабокислых и нейтральных растворах, а оптимальная область кислотности среды ограничивается весьма узким интервалом pH раствора 5,0-7,4. В сильноокислых средах происходит восстановление никеля(III) и обесцвечивание коричневых растворов с переходом окраски в синюю, характерную для монодиэтилентриаминного комплекса никеля(II) ( $\lambda_{\max}=600$  и 1000 нм). В щелочных средах наблюдается изменение окраски диэтилентриаминникеля(III) на желтую, стабильную вплоть до pH 13. Кроме того, формирование комплексных ионов Ni(III) с *deta* в растворе возможно только в присутствии значительного избытка комплексообразующего реагента (не менее 300-кратном). Подобное поведение характерно для ионов никеля(III) и при образовании растворимого диметилглиоксимата. Методом Россотти проведено моделирование процесса комплексообразования и рассчитаны термодинамические характеристики протонированного трисдиэтилентриаминного комплекса никеля(III) состава  $[\text{Ni}(\text{Hdeta})_3]^{6+}$  ( $\lg\beta=13,85$ ). Оптимальный состав раствора обеспечивает кинетическую стабильность никеля(III) в составе диэтилентриаминного комплекса при хранении на воздухе в течение трех месяцев.

## DFT ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА С ПЕРОКСИДОМ БЕНЗОИЛА

Фризен А.К.

*Учреждение Российской академии наук Институт органической химии*

*Уфимского научного центра РАН, Уфа, Россия*

*FriesenAK@rambler.ru*

При помощи квантовохимических расчётов, выполненных в программе Природа-06 методом PBE/3z [1, 2], исследовано взаимодействие тетрафенилпорфирина ( $\text{H}_2\text{TPP}$ ) с инициатором радикальной полимеризации – пероксидом бензоила (ПБ). Найдено, что при взаимодействии атомов водорода NH-групп  $\text{H}_2\text{TPP}$  с одной из карбонильных групп ПБ образуется комплекс с переносом заряда (КПЗ). В результате комплексообразования плоский порфириновый цикл приобретает седлообразную форму, а пероксид бензоила, напротив, существенно уплощается (согласно результатам расчёта, диэдральный угол C-O-O-C в несвязанной молекуле ПБ равен  $85,9^\circ$ , а в комплексе он составляет  $165,7^\circ$ ). КПЗ представляет собой структуру, в которой два бензоилокислородных фрагмента неэквивалентны. Один из них непосредственно связан с порфирином, а другой сохраняется в комплексе за счёт ослабленной пероксидной связи. Данный КПЗ характеризуется наличием двух неспаренных электронов. Один неспаренный электрон делокализован по порфириновому циклу, а другой является более локализованным, с максимальной спиновой плотностью на кислородных атомах пероксидной связи. Триплетное и возбуждённое синглетное состояния комплекса квазивыврождены (относительные энергии данных состояний равны 0 и 0,2 кДж/моль, соответственно). Поскольку изначально каждая из взаимодействующих молекул находится в синглетном состоянии, очевидно, что сначала идёт образование возбуждённого синглета, который затем релаксирует в более стабильный триплет. При образовании КПЗ пероксидная связь молекулы ПБ значительно удлиняется; её порядок и длина равны соответственно 0,34 и 2,277 Å, что позволяет говорить о её существенном ослаблении (в свободной молекуле ПБ порядок этой связи составляет 0,84, длина 1,456 Å). Суммарный заряд на порфириновом остове комплекса составляет +0,9 а.е. Соответственно, ПБ несёт избыточный заряд -0,9 а.е., который локализован на атомах кислорода пероксидной группы.

Рассчитанный тепловой эффект ( $\Delta E$ ) реакции образования КПЗ составляет 17 кДж/моль. Также проанализировано влияние различных групп, вводимых в фенильные заместители  $\text{H}_2\text{TPP}$ , на стабильность КПЗ. В целом можно заключить, что электронодонорные группы облегчают образование КПЗ, а электроноакцепторные делают образование комплекса энергетически более затратным.

## Секция 2

Расчёты выполнены с использованием кластерного суперкомпьютера ИОХ УНЦ РАН и при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (госконтракт № 02.740.11.0648).

1. D.N. Laikov. PRIRODA, Electronic Structure Code, Version 6, 2006.
2. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **7**, 3865-3868.

### КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТИТАНИЛОВОГО КОМПЛЕКСА МЕЗО-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА С ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТНЫМ РАДИКАЛОМ

Сёмина Е.С., Фризен А.К.

Учреждение Российской академии наук Институт органической химии  
Уфимского научного центра РАН, Уфа, Россия, newely@yandex.ru

В настоящей работе при помощи квантово-химических расчетов, выполненных в программе Природа-06 [1] методом PBE/3 $\zeta$  [2, 3], исследованы возможные реакции взаимодействия полиметилметакрилатного радикала роста (R $\cdot$ ) с титаниловым комплексом мезо-замещенного порфирина (TRPTiO).

Анализ граничных молекулярных орбиталей исследуемых частиц свидетельствует о том, что с наибольшей вероятностью взаимодействие будет происходить с участием углеродных атомов порфиринового цикла, а также с экстралигандом. Отметим, что граничные орбитали атома титана являются более глубоко/высоколежащими. Сканированием поверхностей потенциальных энергий соответствующих реакций определено строение различных продуктов присоединения R $\cdot$  к порфирину. Показано, что наиболее энергетически выгодным является взаимодействие R $\cdot$  через атом углерода, несущий неспаренный электрон, с экстралигандом порфирина. Длина образовавшейся связи C–O в таком аддукте составляет 1.420 Å, а ее порядок – 0.88. Расстояние между атомами Ti и O увеличивается: в аддукте оно составляет 1.801 Å, в то время как в исходном порфирине – 1.636 Å (порядок связи равен 0.76). Расстояние от атома Ti до плоскости порфиринового цикла уменьшается на 0.008 Å. Тепловой эффект ( $\Delta E$ ) реакции образования данного аддукта составляет -58 кДж/моль. Спиновая плотность в данном аддукте сосредоточена главным образом на атоме металла (0.8 а.е.). Реакции взаимодействия радикала роста с атомами углерода в порфириновом цикле менее энергетически выгодны.  $\Delta E$  реакции взаимодействия радикала роста с атомом углерода в  $\beta$ -положении порфиринового цикла по одну сторону с экстралигандом составляет -2 кДж/моль. Длина образовавшейся связи C–C составляет 1.613 Å.

В результате такого взаимодействия происходит сильное искажение плоскости порфиринового цикла. Спиновая плотность в таком аддукте делокализована по плоскости порфиринового цикла. Результаты расчетов свидетельствуют о том, что титаниловый комплекс мезо-тетрафенилпорфирина может выступать в качестве ловушки для полиметилметакрилатных радикалов и в соответствующих условиях оказывать регулирующее действие на полимеризационный процесс.

Расчеты выполнены с использованием кластерного суперкомпьютера ИОХ УНЦ РАН. Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (госконтракт № 02.740.11.0648).

1. D.N. Laikov. *Priroda, electronic structure code. Version 6.* 2006.
2. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865-3868.
3. Д.Н. Лайков. *Развитие экономного подхода к расчету молекул методом функционала плотности, его применение к решению сложных химических задач. Дис. ... канд. физ-мат. наук.*, Москва, 2006, 102 с.

### КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТИТАНИЛОВОГО КОМПЛЕКСА МЕЗО-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА С ПЕРОКСИДОМ БЕНЗОИЛА

Сёмина Е.С., Фризен А.К.

Учреждение Российской академии наук Институт органической химии  
Уфимского научного центра РАН, Уфа, Россия, newely@yandex.ru

В настоящей работе при помощи квантово-химических расчетов, выполненных в программе Природа-06 [1] методом PBE/3 $\zeta$  [2, 3], исследовано одно из возможных направлений взаимодействия инициатора радикальной полимеризации – пероксида бензоила (ПБ) с титаниловым комплексом мезо-замещенного порфирина. Сканированием поверхности потенциальной энергии реакции взаимодействия пероксидной группы инициатора с атомом титана в титаниловом комплексе мезо-тетрафенилпорфирина (TRPTiO) по одну сторону от порфиринового кольца с экстралигандом найдено, что при приближении к атому металла пероксидная связь инициатора разрывается, и образуется аддукт, в котором два

бензоилоксильных фрагмента связаны с атомом титана через пероксидные атомы кислорода. Порядки образовавшихся связей Ti–O составляют 0.62 и 0.47, расстояния между атомами кислорода и металла – 1.963 Å и 2.216 Å, соответственно. Согласно проведенным расчетам, расстояние между пероксидными атомами кислорода увеличивается до 2.599 Å, в то время как в самом ПБ оно составляет 1.456 Å. Расстояние от атома титана до плоскости порфиринового цикла увеличивается: в образовавшемся аддукте эта величина составляет 0.865 Å, в то время как в отсутствие взаимодействия с ПБ, согласно расчетам, она не превышает 0.529 Å. Помимо этого, увеличивается длина связи между атомом титана и экстралигандом. В аддукте она составляет 1.993 Å, в то время как в самом ТРРТiO эта величина равна 1.636 Å. Порядок данной связи уменьшается с 1.82 в ТРРТiO, несвязанном с ПБ, до 0.78 в аддукте с инициатором. В тоже время образуется связь между экстралигандом и атомом кислорода карбонильной группы бензоилоксильного фрагмента. Длина образовавшейся связи составляет 1.464 Å, а ее порядок равен 0.8.

Суммарный эффективный заряд на фрагментах пероксида бензоила в аддукте составляет -0.66 а.е., а на порфириновом цикле +0.66 а.е. Избыточный заряд сосредоточен на атомах кислорода, входивших в состав пероксидной группы. Тепловой эффект реакции образования данного аддукта составляет -38 кДж/моль.

*Расчеты выполнены с использованием кластерного суперкомпьютера ИОХ УНЦ РАН. Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (госконтракт № 02.740.11.0648).*

1. D.N. Laikov. *Priroda, electronic structure code. Version 6.* 2006.
2. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865-3868.
3. Д.Н. Лайков. *Развитие экономного подхода к расчету молекул методом функционала плотности, его применение к решению сложных химических задач. Дис. ... канд. физ-мат. наук.*, Москва, 2006, 102с.

## МАГНИТНЫЙ МОМЕНТ $D_{3h}$ -КОМПЛЕКСОВ ОДНОВАЛЕНТНОГО НИКЕЛЯ ПРИ СОИЗМЕРИМОСТИ ВИБРОННОГО И СПИН-ОРБИТАЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Сараев В. В.\*, Кузаков А. С.\*

*\*Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия*

*e-mail: rangaid@mail.ru*

Отличительной особенностью ионов Ni(I) с электронной конфигурацией  $3d^9$  является их способность образовывать устойчивые мооядерные трикоординационные структуры с фосфиновыми лигандами [1]. Низкая распространенность комплексных соединений Ni(I) является причиной существенного пробела в теоретическом описании строения трикоординационных структур. Необходимость в ликвидации этого пробела вызвана дополнительно тем, что, как показывают последние исследования [2], активность никелевых катализаторов в процессах низкомолекулярной олигомеризации олефинов обусловлена наличием в них координационно-ненасыщенных комплексов Ni(I).

В соответствии с теоретическими положениями [3] однородно-лигандные  $d^9$  – комплексы симметрии  $D_{3h}$  имеют основное  $E$  ( $|x^2-y^2\rangle, |xy\rangle$ ) и возбужденное  $E$  ( $|xz\rangle, |yz\rangle$ ) орбитально вырожденные состояния. С учетом спина электрона (дырочный формализм) двукратно вырожденные состояния преобразуются в спин-орбитальные квартеты. Спин-орбитальные волновые функции образованы прямым (кроннекеровым) произведением орбитальных и спиновых функций [3]:

$|\Psi_{LS}\rangle = |\Psi_L\rangle \otimes |\Psi_S\rangle$ , где  $|\Psi_L\rangle$  - орбитальная волновая функция,  $|\Psi_S\rangle$  - спиновая волновая функция. Расчет с использованием данных волновых функций позволяет получить компоненты g-тензора исследуемого комплекса во втором порядке малости при соизмеримости вибронного и спин-орбитального взаимодействий:

$$g_{xx} = 2 \sqrt{1 - \frac{\lambda^2 \cdot k^2}{V^4}} \cdot \left( 1 - \frac{\frac{\lambda^*}{\Delta} \cdot \left( 1 + \frac{\lambda}{\Delta} \cdot \left( \frac{V^2}{\lambda \cdot k} \cdot \frac{V^*}{V} + \frac{V^*}{V} - \frac{1}{2} \right) \right)}{1 - \frac{\lambda^2}{\Delta^2} \cdot \left( \frac{V^4}{\lambda^2 \cdot k^2} \cdot \frac{V^{*2}}{V^2} - \frac{V^{*2}}{V^2} + \frac{1}{4} \right)} \right)$$

$$g_{yy} = 2 \sqrt{1 - \frac{\lambda^2 \cdot k^2}{V^4}} \cdot \left( 1 - \frac{\frac{\lambda^*}{\Delta} \cdot \left( 1 - \frac{\lambda}{\Delta} \cdot \left( \frac{V^2}{\lambda \cdot k} \cdot \frac{V^*}{V} + \frac{V^*}{V} + \frac{1}{2} \right) \right)}{1 - \frac{\lambda^2}{\Delta^2} \cdot \left( \frac{V^4}{\lambda^2 \cdot k^2} \cdot \frac{V^{*2}}{V^2} - \frac{V^{*2}}{V^2} + \frac{1}{4} \right)} \right)$$

## Секция 2

$g_{zz} = 2 - 4 \frac{\lambda \cdot k}{V^2}$ , где  $\lambda$ ,  $V$ ,  $\lambda^*$ ,  $V^*$  - константы спин-орбитального и вибронного взаимодействий для

нижнего и верхнего кватретоов соответственно,  $\Delta$  – энергетический интервал между верхним и нижним кватретами,  $k$  – константа упругости связей.

Из полученных значений компонентов  $g$ -тензора следует, что магнитная анизотропия трикоординационного фосфинового комплекса никеля(II) при соизмеримости вкладов спин-орбитального и вибронного эффектов носит трехосный характер. Что хорошо согласуется с экспериментом [4]. Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (государственный контракт №П16).

1. Сараев В.В., Крайкивский П.Б. // Альтернативная энергетика и экология, 2007, Т. 51, № 7, С. 82.
2. Берсукер И. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. - Л.: Химия, 1976.
3. Saraev V.V., Kraikivski P. B., Svoboda I., Kusakov A. S., Jordan R. F. // J. Phys. Chem. A, 2008, 112(48), 12449.
4. L. Poluyanov, W. Domcke, Chem. Phys. 352, 125 (2008).

### ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ ФОНОВОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА ПРОЦЕСС ГИДРОЛИЗА Fe(III)

Исмоилова М.А. \*, Файзуллоев Э.Ф., Рахимова М.М., Юсупов З.Н.

\*Технологический университет Таджикистана, Таджикский национальный университет, г. Душанбе,  
Республика Таджикистан.  
e-mail: [muboshira09@mail.ru](mailto:muboshira09@mail.ru)

Настоящая работа посвящена изучению процесса гидролиза железа (III) в различных водно-солевых растворах методом окислительного потенциала и влияния природы катионов солевого фона на состав, области существования и константы гидролиза образующихся гидроксокомплексов.

Исследования проводились при следующих экспериментальных условиях:  $C_{Fe(III)}-C_{Fe(II)}=1 \cdot 10^{-4}$  моль/л, температуре 308 К и ионной силе раствора 0,50 моль/л. В качестве фонового электролита использованы  $Li(H)NO_3$ ,  $K(H)NO_3$  и  $Na(H)NO_3$ .

Полученные экспериментальные данные показали, что в ряду катионов:  $Li^+$ ,  $K^+$  и  $Na^+$  смещение интервала существования гидроксокомплексов  $FeOH^{2+}$  и  $Fe_2(OH)_2^{4+}$  в щелочную область от лития к натрию увеличивается. Кроме того, на фоне  $Li(H)NO_3$  происходит образование ацидокомплекса Fe (III) –  $FeNO_3^{2+}$ . Моделирование процесса гидролиза и расчет численных значений констант образования гидроксоформ осуществлены с помощью окислительной функции Юсупова. Экспериментальная окислительная функция рассчитывается по полученным данным окислительного потенциала по следующему уравнению:

$$f_{\phi}^{\circ} = C_r / C_o \exp(\phi - \phi^{\circ})/\nu \quad (1)$$

и строится ее зависимость от pH, к которой математически приближается такая же зависимость теоретически рассчитанных значений окислительной функции согласно равенству:

$$f_{(T)}^{\circ} = (h^3)/(h^3 + K_{10001} \cdot h^2 + 2K_{20002}^{(1/2)} \cdot G_{20002}^{(1/2)} \cdot h^2 + K_{10002} \cdot h + K_{10003}) \quad (2)$$

Все вычисления проведены на компьютере по программе Excel, константы гидролиза (таб.) статистически обработаны с помощью программы Sigma Plot-10.

Константы образования гидроксокомплексов Fe (III) при J = 0,5 моль/л

№	Фон	Константы, формы			
		$pK_{10001}$ $Fe(OH)^{2+}$	$pK_{20002}$ $Fe_2(OH)_2^{4+}$	$pK_{10002}$ $Fe(OH)_2^+$	$pK_{10003}$ $Fe(OH)_3$
1	$LiNO_3$	4,92 ± 0,04	6,49 ± 0,02	5,18 ± 0,01	8,82 ± 0,002
2	$NaNO_3$	4,7 ± 0,0002	4,54 ± 0,05	6,06 ± 0,003	10,94 ± 0,06
3	$KNO_3$	4,39 ± 0,03	5,4 ± 0,03	5,16 ± 0,006	9,94 ± 0,06

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЦИИ КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИМ ИОНООБМЕННИКОМ

Астапов А.В., Перегудов Ю.С., Бакаева Ю.В.

*Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж, Россия  
inorganic\_033@mail.ru*

Понимание физикохимических основ взаимодействия аминокислотных комплексов металлов и синтетических сорбентов позволяет рационально управлять процессами селективного выделения аминокислот и их комплексов из сложных систем.

В данной работе изучена сорбция на хелатообразующем ионообменнике АНКБ-35 ионов меди и никеля из растворов их комплексов с глицином и глутаминовой кислотой (рН=11) при 298, 318 и 338 К. Обработка полученных данных позволила установить, что из данных растворов происходит сорбция комплексных ионов состава  $[\text{MeGly}]^+$  и  $[\text{MeGlu}]^{\pm}$ .

По модели В.С. Солдатова, учитывающей перенос растворителя при ионном обмене, были вычислены коэффициенты активности резинатов в фазе ионообменника, что позволило определить величины  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  и константы обмена комплексных ионов на АНКБ-35.

Значения термодинамических констант обмена позволили получить ряд селективности АНКБ-35 к комплексным ионам при 298 К. Он имеет следующий вид:  $[\text{CuGly}]^+ > [\text{CuGlu}]^{\pm} > [\text{NiGly}]^+ > [\text{NiGlu}]^{\pm}$ .

Лучшая селективность ионита к комплексным ионам, содержащим глицин, по сравнению с ионами, содержащими глутаминовую кислоту, связана по-видимому, с большими размерами  $[\text{MeGlu}]^{\pm}$ , что затрудняет их диффузию внутри зерна ионита и, следовательно, уменьшается доступность функциональных групп для обмена.

Значения равновесных характеристик обмена комплексных ионов на хелатообразующем ионите АНКБ-35, показывают, что данные процессы являются самопроизвольными и сопровождаются увеличением энтропии.

Изменение энтропии при сорбции на комплексообразующих ионитах связано с разрушением сольватных оболочек функциональных групп полимера, вытеснением молекул низкомолекулярного лиганда из координационной сферы металла и связыванием ионов с образованием хелатных структур. Положительный вклад первых двух факторов в уменьшение упорядоченности системы, вероятно, перекрывает уменьшение энтропии системы вследствие потери конфигурационной энтропии из-за увеличения жесткости полимерной матрицы, при связывании ионов, с образованием достаточно стабильных хелатных структур.

Увеличение температуры улучшает сорбцию комплексных ионов во всех изученных системах, не изменяя при этом порядка селективности. Характер изменения равновесных характеристик с увеличением температуры дает основание предполагать, что при этом процессы сорбции комплексных ионов становятся энергетически более выгодными. Отмеченная закономерность связана с тем, что при повышении температуры уменьшаются энергетические затраты системы на разрушение сольватов функциональных групп и вытеснение низкомолекулярных лигандов из координационной сферы металла, а также с возрастанием гибкости полимерной сетки.

Таким образом, проведенные исследования позволили получить термодинамические характеристики процессов сорбции комплексных ионов и показать влияние температуры на сорбцию.

## ОСОБЕННОСТИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СМЕСИ ВОДА – ТРЕТ-БУТАНОЛ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Макаров Д.М., Егоров Г.И.

*Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,  
Иваново, Россия, ул. Академическая, д. 1,  
e-mail: dmm@isc-ras.ru*

Давление является таким же важным термодинамическим параметром, как и температура, оно способно оказывать влияние на скорость, равновесие и механизм химических превращений. Если реакция протекает в растворе, то влияние давления на элементарный акт химического превращения неотрывно связано от эффекта давления на взаимодействия реагирующего фрагмента с окружением, используемым в качестве среды. За последние годы большинство реакций в химии высоких давлений проведены в закрытой системе, где в зависимости от среды подъем температуры на 10 градусов может привести к подъему давления до 500 бар. Исходя из выше изложенного, важно исследовать физико-химические и

теплофизические свойства жидких сред в широком интервале температур и давлений с целью прогнозирования конечного результата.

Использование индивидуального *трет*-бутанола (*t*-BuOH) в качестве растворителя при повышенном давлении имеет температурные ограничения, т.к. если при атмосферном давлении его температура замерзания составляет ~298,65 К, а с ростом давления эта температура возрастает. В этом случае целесообразно использовать смешанный растворитель на основе этого спирта. В качестве такого растворителя нами была выбрана смесь вода–*трет*-бутанол, которая достаточно хорошо изучена при атмосферном давлении.

В докладе приводится обсуждение коэффициентов изотермической сжимаемости  $\kappa_T$ , коэффициентов объемного термического расширения  $\alpha$ , термических коэффициентов давления  $\beta$ , внутреннего давления  $P_{вн}$ , парциальных мольных объемов *трет*-бутанола  $\bar{V}_2$  и воды  $\bar{V}_1$ , рассчитанных из измеренных коэффициентов сжимаемости  $k = (v_0 - v)/v_0$  в интервале температур 278–323.15 К и давлений от атмосферного до 1000 бар. Погрешность при измерении  $k$  составляла  $1 \times 10^{-4}$ .

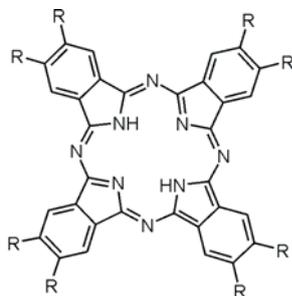
Обнаружено, что коэффициент изотермической сжимаемости резко снижается с первыми добавками *t*-BuOH в смеси до  $x \sim 0.4$  ( $x$  - мольная доля *t*-BuOH), в то же время коэффициент объемного термического расширения в этом интервале составов возрастает. Зависимость парциального мольного объема *t*-BuOH от состава при малых значениях  $x$  проходит через явный минимум, величина которого при понижении температуры и ростом давления увеличивается.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 09-03-97501-р\_центр\_а)

## ФУНКЦИИ КИСЛОТНОСТИ СМЕСЕЙ ТРИФТОРУКСУСНАЯ КИСЛОТА - ДИХЛОРМЕТАН И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ОКТА(3,5-ДИ-*трет*-БУТИЛФЕНОКСИ)ФТАЛОЦИАНИНОВОГО ЛИГАНДА

Суслова Е.Е., Овченкова Е.Н., Ломова Т.Н.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
ees@isc-ras.ru



R = (3,5-di-*t*BuPhO)<sub>2</sub>  
H<sub>2</sub>Pc(3,5-di-*t*BuPhO)<sub>8</sub>

Молекулы фталоцианинов благодаря наличию четырех *мезо*-атомов азота обладают свойствами многоцентровых оснований. Отдельные кислотно-основные формы имеют различающиеся электронные спектры поглощения (ЭСП), поэтому чаще всего протонирование оснований исследуется спектрофотометрически. В настоящей работе изучены кислотно-основные свойства окта(3,5-ди-*трет*-бутилфеноксифталоцианина H<sub>2</sub>Pc(3,5-di-*t*BuPhO)<sub>8</sub>, полученного и очищенного по методу [1], в смесях трифторуксусная кислота (TFA) - дихлорметан.

При добавлении к раствору фталоцианина в дихлорметане трифторуксусной кислоты в количестве от  $5.92 \cdot 10^{-3}$  до 0.476 М, происходит постепенная трансформация его ЭСП: уменьшается интенсивность поглощения при 670 и 704 нм, возникают широкая полоса поглощения в области 698 нм и новая полоса с  $\lambda_{\max} = 754$  нм.

Изменения ЭСП соответствуют образованию монопротонированной формы фталоцианина (тангенс угла наклона прямых в координатах  $\lg I - H_0$  близок к 1). При дальнейшем повышении концентрации TFA до 6.41 М в ЭСП появляется новый максимум поглощения при 790 нм и уменьшается интенсивность полос поглощения при 698 и 754 нм, что связано с присоединением еще двух протонов ( $\text{tg} \alpha = 1.91$  для зависимости  $\lg I - H_0$ ). Зависимость  $\lg I - H_0$  получена методом молярных отношений.

Упомянутые функции кислотности TFA в дихлорметане при 298К определены в настоящей работе индикаторным методом в диапазоне концентраций кислоты от 0 до 100%. Для этого в работе использованы четыре индикатора: 3-нитроанилин, 4-нитроанилин, 2-нитроанилин и 4-нитродифениламин. За стандартное состояние принято бесконечно разбавленный раствор TFA в дихлорметане. Значения  $pK_{\text{вн}+}$  индикаторов найдены методом перекрытия.

Используя полученную шкалу кислотности, определили константы протонирования фталоцианина H<sub>2</sub>Pc(3,5-di-*t*BuPhO)<sub>8</sub> -  $K_1$  и  $K_2$  с погрешностями 11- 12%. В докладе рассматриваются возможные места локализации протонов.

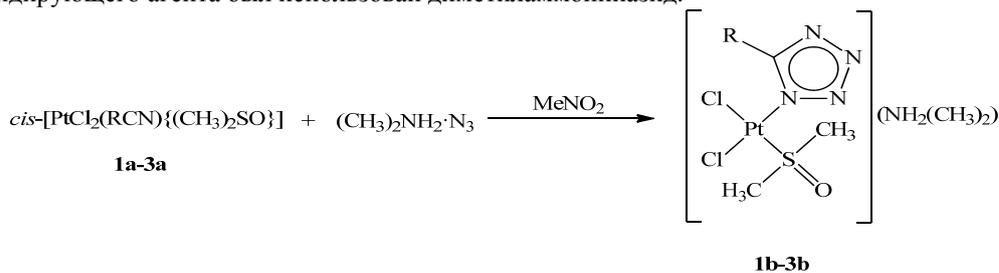
Работа выполнена при частичной поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 7 (2011 г.).

1. A.Lyubimtsev, S.Vagin, S.Syrbu, M.Hanack. *Eur. J. Org. Chem.*, 2007, p. 2000-2005.

## КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ АЗИДИРОВАНИЯ НИТРИЛОВ, КООРДИНИРОВАННЫХ К Pt(II)

Попова Е.А.<sup>1</sup>, Бокач Н.А.<sup>2</sup>, Трифонов Р.Е.<sup>1</sup>, Островский В.А.<sup>1</sup><sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Петродворец, Россия  
popova\_e\_a@bk.ru

Традиционным способом получения 5-замещенных тетразолов является азидирование нитрилов, протекающее по механизму 1,3-дипольного циклоприсоединения. Как было показано Шарплессом и сотр., одним из перспективных методов модификации реакционной способности пары диполь-дипольрофил может оказаться введение металлоцентра в реакцию систему [1,2]. В настоящей работе проведено азидирование координированных к платине(II) нитрилов **1a-3a**, приводящее к получению соответствующих тетразолсодержащих координационных соединений **1b-3b**. В качестве азидирующего агента был использован диметиламмонийазид.



Методом электронной спектроскопии количественно исследована кинетика данных реакций при температурах 20-50°C в условиях псевдопервого порядка по субстрату в нитрометане. Показано, что константы скорости реакции второго порядка ( $k_{II}$ ) находятся в диапазоне 0.01-1.70 л/(моль·с). На основании полученных кинетических данных были рассчитаны активационные параметры азидирования и предложена гипотеза механизма данных реакций.

Работа выполнена при финансовой поддержке: РФФИ № 10-03-007-00-а.

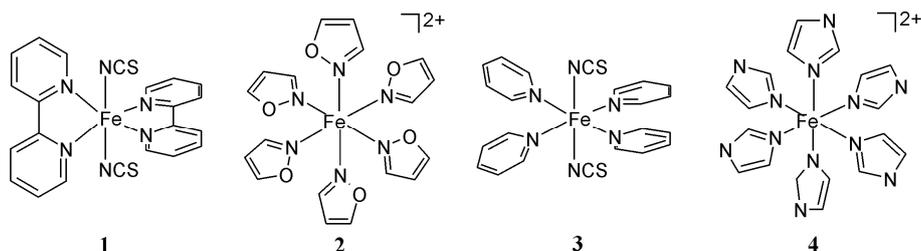
1. Z.P. Demko, K.B. Sharpless. *J. Org. Chem.*, 2001, **66** 7945-7950.
2. V.A. Ostrovskii, G.I. Koldobskii, R.E. Trifonov. Tetrazoles. In: *Comprehensive heterocyclic chemistry III*, A.R. Katrizky, C.A. Ramsden, E.F.V. Scriven, and R.J.K.Taylor, Eds.; Elsevier: Oxford, 2008; Vol.6., pp 257-424.

## КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СПИН-КРОССОВЕРА В КОМПЛЕКСАХ ДВУХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА

Коваль В.В.<sup>1</sup>, Стариков А.Г.<sup>2</sup>, Миняев Р.М.<sup>1</sup>, Минкин В.И.<sup>1,2</sup><sup>1</sup>НИИ физической и органической химии ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия<sup>2</sup>Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

smit@ipoc.rsu.ru

Координационные соединения переходных металлов с внутримолекулярным спин-кроссовером являются перспективными структурами для создания молекулярных магнетиков. Несмотря на то, что характеристики этого эффекта во многом определяются кооперативными взаимодействиями молекул в кристаллах, квантовохимическое изучение таких комплексов на молекулярном уровне может пролить свет на причины существования или отсутствия в них спин-кроссовера.



Ранее было установлено, что структуры с дипиридилом **1** и оксазолом **2** при понижении температуры или повышении давления переходят из высокоспинового в низкоспиновое состояние, то есть обладают спин-кроссовером. Комплексы с пиридином **3** и имидазолом **4** остаются высокоспиновыми при аналогичных внешних воздействиях. С целью изучения этого явления были проведены квантовохимические расчеты

при помощи репараметризованного функционала B3LYP\* в базисе 6-311++G(d,p). Они показали стабилизацию низкоспиновых форм комплексов с дипиридиллом **1** и оксазолом **2** по отношению к высокоспиновым на 2.8 и 2.1 ккал/моль соответственно. В то же время комплексы с пиридином **3** и имидазолом **4** имеют квинтетное основное состояние, блокирующее спиновые переходы.

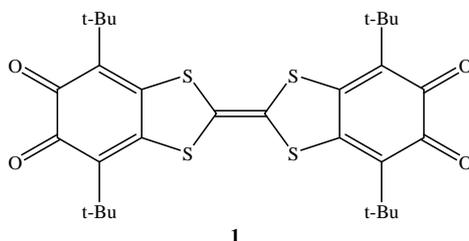
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-03-00684а) и программы гос. поддержки ведущих научных школ РФ (проект Н.Ш. 3233.2010.3).

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ ХИНОН—ТЕТРАТИАФУЛЬВАЛЕН—ХИНОН

Митин А.С., Кетков С.Ю., Куропатов В.А., Клементьева С.В., Черкасов В.К.

Учреждение Российской академии наук Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия, stephansk@yandex.ru

В последние годы большой интерес вызывают соединения, в которых одни фрагменты способны восстанавливаться, а другие – окисляться. Принципиальное значение приобретает исследование системы А—D—А (D – донор, А – акцептор), в которых в качестве донорного фрагмента выступает тетрагидрофульвален, а акцепторного – орто-бензохинон. Такие молекулы способны образовывать с металлами комплексы, обладающие уникальными окислительно-восстановительными свойствами. В данной работе впервые исследовано электронное строение координационных соединений натрия, диметилталлия и трифенилсурьмы, содержащих в качестве лигандов соединение **1**.



Исследовались как моноядерные, так и биядерные комплексы. Оптимизированные структуры хорошо согласуются с данными рентгеноструктурного анализа. Проведён анализ энергии и граничных поверхностей орбиталей комплексов, а также лиганда в нейтральной и анионной формах. Триада бензохинон–тетрагидрофульвален–бензохинон оказалась более слабым донором, чем тетрагидрофульвален, но более сильным акцептором, чем 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинон.

Расчёты позволяют интерпретировать различия в механизме окисления биядерного комплекса трифенилсурьмы и тетранатриевого комплекса. В ионном комплексе с натрием при окислении имеет место отрыв электрона от катехолатного фрагмента, в производном трифенилсурьмы окисление проходит по тетрагидрофульваленовому фрагменту. Расчёты показывают, что в соединении трифенилсурьмы больший вклад в ВЗМО даёт центральный тетрагидрофульваленовый фрагмент, в то время как в тетраанионе лиганда, образующемся в растворе в результате диссоциации натриевого соединения, больший вклад в ВЗМО дают катехолатные фрагменты.

Свойства полученных комплексов сопоставлены со свойствами соответствующих производных 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона. Показано, что разность энергий граничных орбиталей в случае триад всегда меньше, чем у бензохиноновых комплексов.

## ХАРАКТЕР И ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ $(N_2H_5)_2[Mo_2O_4(OH)_4(H_2O)_2]$

Хаитов Р.Х.<sup>1</sup>, Абдулхаева М.И.<sup>2</sup>, Зоиров Х.А.<sup>1</sup>, Азизкулова О.А.<sup>2</sup>, Бадалов А.Б.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Таджикский технический университет, Душанбе, Таджикистан

<sup>2</sup>Таджикский национальный университет, Душанбе, Таджикистан

E-mail: badalovab@mail.ru

Твердофазные превращение координационных соединений позволяют получать порой комплексы, которых нельзя синтезировать в среде с участием растворителей. Синтез комплексного соединения  $(N_2H_5)_2[Mo_2O_4(OH)_4(H_2O)_2]$  осуществлен в водном растворе взаимодействием пентамолибдата (VII) аммония с гидратом гидразина в щелочной среде. Полученный осадок промыть водой до достижения нейтральной среды фильтрата, и высушен в вакууме. По результатам химического элементного анализа на содержание молибдена (V) и азота продукт соответствует вышеприведенной формуле. Процесс термического разложения полученного комплексного соединения изучен тензиметрическим методом с

мембранным нуль-манометром в равновесных условиях. Равновесия в системе достигнута в результате изотермической выдержки каждой фигуративной точки на кривой зависимости давления пара от температуры (барограмма) в течение 15 – 20 часов до установления постоянного значения давления. На основе экспериментальных данных, приведенных в виде  $\lg P$  от обратной температуры, составлены уравнений барограмм с уровнем достоверности свыше 95%.

Исследование показало, что процесс термического разложения  $(N_2H_5)_2[Mo_2O_4(OH)_4(H_2O)_2]$  носит многоступенчатый характер. В интервале температур 300-460К процесс состоит из трех ступеней.

Первая ступень процесса протекает в интервале температур 310-350К. Барограмма данной ступени процесса хорошо описывается уравнением

$$\lg P_{ст} = (4.18 \pm 0.11) - \frac{(1.93 \pm 0.07) \cdot 10^3}{T}$$

По этому уравнению рассчитаны термодинамические характеристики стадии процесса, равные  $\Delta H_T^0 = (8.83 \pm 0.15) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  и  $\Delta S_T^0 = (19.12 \pm 0.25) \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$

Вторая ступень протекает в интервале 355-400К. Барограмма ступени описывается уравнением

$$\lg P_{ст} = (79.87 \pm 0.11) - \frac{(30.07 \pm 0.07) \cdot 10^3}{T}$$

При значениях  $\Delta H_T^0 = (137.59 \pm 0.15) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  и  $\Delta S_T^0 = (365.42 \pm 0.25) \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$

Барограмма третьей ступени, протекающая в интервале 405-460К, выражается уравнением

$$\lg P_{ст} = (7.22 \pm 0.11) - \frac{(18.23 \pm 0.07) \cdot 10^3}{T}$$

Значений термодинамических характеристик данной стадии процесса равны  $\Delta H_T^0 = (83.42 \pm 0.15) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  и  $\Delta S_T^0 = (35.03 \pm 0.25) \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$

### АУТОИНИЦИИРОВАННЫЙ МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА КОМПЛЕКСНЫХ БОРОГИДРИДОВ ЛАНТАНОИДОВ

Мирсаидов У.М.<sup>1</sup>, Гафуров Б.А.<sup>2</sup>, Насруллоева Д.Х.<sup>1</sup>, Бадалова М.А.<sup>3</sup>

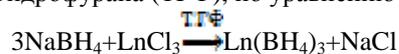
<sup>1</sup>Агентство по ядерной и радиационной безопасности АН Республики Таджикистан

<sup>2</sup>Кургантюбинский государственный университет, Кургантюбе, Таджикистан

<sup>3</sup>Таджикский технический университет, Душанбе, Таджикистан

E-mail: badalovab@mail.ru

Особое электронное строение ионов  $BH_4$  и лантаноидов ( $Ln^{3+}$ ), возможности  $BH_4$  – иона образовывать разнообразные по характеру и геометрии связи с ионами комплексообразователя ( $Ln^{3+}$ ) придают важное значение фундаментальным исследованиям свойств борогидридных соединений лантаноидов. Эти исследования являются основой для более глубокого осмысления природы химической связи, определение влияния каждого компонента на общие свойства исследуемых соединений и систем, пониманию механизма химических процессов и созданию новых материалов с заданными свойствами. Синтез борогидридов лантаноидов осуществляется обменной реакцией между  $LnCl_3$  с  $NaBH_4$ , в среде тетрагидрофурана (ТГФ), по уравнению



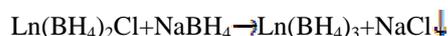
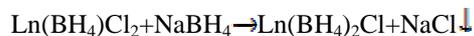
Исследование показало, что этот процесс протекает по сложному ступенчатому механизму при раздельном, поочередном дозировании реагентов в строго стехиометрических количествах с аутоиницированием реакции продуктом – борогидридом лантаноида. На первой стадии реакция протекает по схеме



Образующийся  $Ln(BH_4)_3$ , как инициатор реакции, взаимодействует с  $NaBH_4$  с образованием двойного комплекса  $NaLn(BH_4)_4$ , который инициирует следующую реакцию по схеме



Смешаннолигандный комплекс взаимодействует с  $NaBH_4$  стадийно по уравнениям



На первой стадии процесса только часть (~10%) реагентов вступают в реакцию, а основная – в результате аутоиницирования борогидридом лантаноида.

Количество дозируемых реагентов – хлоридов лантаноидов и борогидрида натрия, для каждой ступени процесса вычислено в соответствии с стехиометрии процесса. Выявленная закономерность хорошо описывается математическую моделью на основе составленных нами полином.

### ТРОЙНЫЕ КОМПЛЕКСЫ $\pi, \pi(n, \nu)$ -ТИПА

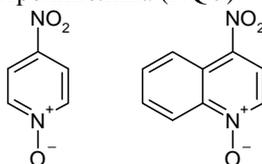
Нижник Я.П.

Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия

yakov\_nizhnik@mail.ru

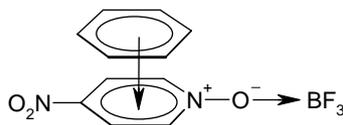
Катализ кислотами Льюиса широко используется для активации различных органических реакций, в частности процессов, сопровождающихся переносом электрона. В связи с этим особый интерес представляет изучение координации кислот Льюиса с комплексом-предшественником как ключевым интермедиатом в процессе переноса электрона [1]. Однако, несмотря на то, что усиление акцепторных свойств нитробензола под влиянием кислот Льюиса было обнаружено более 50 лет назад [2], а образование тройных ассоциатов постулируется для многих органических реакций, количественные данные по таким тройным донорно-акцепторным системам в литературе отсутствуют.

Нами показано, что удобными модельными соединениями для изучения тройных комплексов ( $\pi$ -донор/ $\pi$ -акцептор/ $\nu$ -акцептор) могут являться нитрозамещённые производные пиридина и хинолина: N-оксиды 4-нитропиридина (NPO) и 4-нитрохинолина (NQO):



Выбор нитрозамещённых гетероароматических N-оксидов обусловлен выраженным амфотерным характером этих соединений, которые имеют ароматическую систему с мягкими  $\pi$ -акцепторными свойствами и N-оксидную группу, являющуюся  $\nu$ -донорным центром, способным к взаимодействию с  $\nu$ -акцепторами.

Настоящая работа посвящена: 1) получению и изучению структурных и спектральных особенностей новых тройных  $\pi, \pi(n, \nu)$ -комплексов, образованных различными органическими  $\pi$ -донорами и аддуктами 4-нитрозамещённых N-оксидов с трифторидом бора и  $ZnCl_2$ :



2) исследованию влияния кислоты Льюиса на  $\pi$ -акцепторные свойства N-оксидов и перенос электрона в этих системах.

Автор благодарит проф. Дж. Кочи, С.В. Росоху и Дж. Лю (University of Houston) за помощь в работе и Robert Welch Foundation за финансовую поддержку.

1. S. V. Rosokha, J. K. Kochi, *Acc. Chem. Res.*, 2008, **41**, 641; S.V. Rosokha, D. Sun, J. K. Kochi, *J. Phys. Chem. B.*, 2007, **111**, 6555. S. V. Rosokha, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 3683.
2. H.C. Brown, M. Grayson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 6285.

### ПОЛУЧЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ГИДРОФТОРИДОВ КАЛИЯ

Шарипов Д.Ш., Насриддинов С.К., Рузматова Г.К., Хакимова Д.К., Бадалов А.Б.

Таджикский технический университет, Душанбе, Таджикистан.

E-mail: badalovab@mail.ru

Установлено, что в системах  $KF \cdot nHF \cdot H_2O$  образуются гидрофториды различных составов  $KF \cdot nHF$ , где  $n=1; 2; 3; 4$ .

В данной работе приведены результаты исследования термической устойчивости гидрофторидов калия составов  $KF \cdot HF$ ,  $KF \cdot 2HF$  и  $KF \cdot 4HF$ . Гидрофториды калия получены взаимодействием карбоната калия с растворами плавиковой кислоты различной концентрации. По результатам химического анализа

установлено, что при концентрациях плавиковой кислоты ниже 40% образуется моно-, при 40-44% растворах-ди- и при 45% тетра-гидрофториды калия.

Процесс термического разложения обезвоженных при вакууме гидрофторидов калия изучен методом тензиметрии с мембранным нуль-манометром. Мембрана изготовлена из стекла марки «пирекс», позволяющая проводить исследования для таких объектов до температуры 470К. Для достижения равновесия в системе каждая изотермическая точка на кривой зависимости давления пара от температуры (барограмма) выдерживалась в течение двух часов. Экспериментальные данные, приведенные в виде  $LqP$  от обратной температуры, обработаны по методу наименьших квадратов при доверительном уровне свыше 95%.

Исследование показало, что термически менее устойчивое соединение  $KF \cdot 4HF$  разлагается в интервале 300-350К с образованием двух молей парообразного гидрофторида и  $KF \cdot 2HF$  в конденсированной фазе.

Барограмма процесса выражается уравнением

$$LqP_{HF,KT} = (14,95 \pm 0,75) - \frac{(4634 \pm 51)}{T}$$

Процесс термического разложения  $KF \cdot 2HF$  протекает в интервале 350-403К с образованием одной моли парообразного HF и моногидрофторида калия -  $KF \cdot HF$  в конденсированной фазе. Барограмма процесса выражается уравнением

$$LqP_{HF,KT} = (5,57 \pm 0,63) - \frac{(4381 \pm 49)}{T}$$

Процесс термического разложения  $KF \cdot HF$  протекает в интервале 420-450К с образованием KF в конденсированной фазе и HF в паровой фазе. Барограмма процесса выражается уравнением

$$LqP_{HF,KT} = (6,27 \pm 0,72) - \frac{(5226 \pm 51)}{T}$$

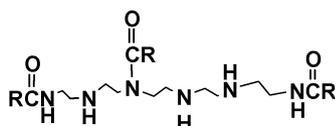
Полученные результаты позволяют рассчитать термодинамические характеристики процесса разложения и индивидуальных гидрофторидов калия.

## КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ТРИАЦИЛИРОВАННЫХ ЭТИЛЕНАМИНОВ

Бондарева С.О., Муринов Ю.И.

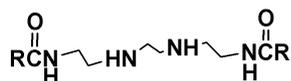
Учреждение Российской академии наук Институт органической химии УНЦ РАН, Уфа, Россия  
irkonk@anrb.ru

Ранее мы показали, что синтезированные нами триацилированные этиленамины (ТЭА) являются перспективными экстрагентами платиновых металлов из солянокислых растворов [1].



(ТЭА)

Пока в приведенной структуре ТЭА предположительным остается местоположение внутренней амидной группы, и даже ее присутствие строго не доказано. Наличие в ТЭА внутренней амидной группы должно приводить к значительному уменьшению комплексообразующей способности исходного бис-ацилированного реагента. Для уточнения структуры ТЭА было изучено его комплексообразование с хлоридом меди(II). В качестве модельного лиганда использовали бис-ацилированный этиленамин (БЭА) следующего строения:



(БЭА).

Потенциметрические исследования проводили в 60% водном изопропанол (0.5 М  $NaClO_4$ ). В этой системе в интервале pH 4-8 стабильные комплексы с медью(II) образуют только хелатирующие этиленамины [2]. Определены следующие ступенчатые константы устойчивости комплексных соединений:  $lgK_1=10.4$ ;  $lgK_2=6.4$  (БЭА);  $lgK_1=10.0$ ;  $lgK_2=5.4$  (ТЭА). Поскольку для обоих реагентов были получены достаточно близкие значения констант, можно предположить, что в комплексообразовании с медью(II) участвует этилендиаминовый фрагмент реагентов. При наличии в молекуле ТЭА диэтилентриаминового или триэтилентетрааминового фрагментов можно было ожидать более высоких значений констант. Действительно, в воде константы устойчивости меди(II) с диэтилентриамином  $lgK_1=15.5$ ;  $lgK_2=4.5$ , а с триэтилентетраамином  $lgK=20.5$  [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы ОХНМ-5 РАН.

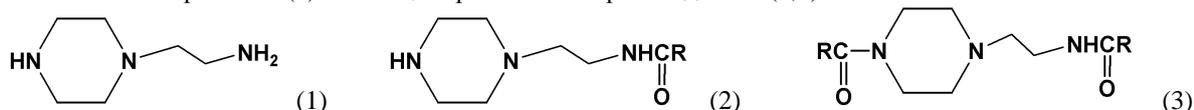
1. Г.Р. Анпилогова, Р.А. Хисамутдинов, С.О. Бондарева, Ю.И. Муринов. Сборник докл. II Международной конференции «Техническая химия. От теории к практике», Пермь, 2010, т. 2, с. 38-42.
2. С.О. Бондарева, Ю.И. Муринов, В.В. Лисицкий. Ж. неорг. химии, 2010, **55**, 598-604.
3. М. Бек, И. Надьпал. Исследование комплексообразования новейшими методами. М.: Мир, 1989, 382 с.

### КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ МЕДИ(II) С АЦИЛИРОВАННЫМИ АМИНОЭТИЛПИПЕРАЗИНАМИ

Бондарева С.О., Муринов Ю.И.

Учреждение Российской академии наук Институт органической химии УНЦ РАН, Уфа, Россия  
irkonk@anrb.ru

Методом рН-метрического титрования изучено комплексообразование хлорида меди(II) с аминоэтилпиперазином (1) и его ацилированными производными (2,3):



Потенциометрические исследования выполняли на рН-метре ОР-211/1 с комбинированным стеклянным электродом в 60% водном изопропанол (0.5 М NaClO<sub>4</sub> или 0.5 М NaCl). Определены ступенчатые константы устойчивости комплексных соединений. (1): lgK<sub>1</sub>=10.40; lgK<sub>2</sub>=5.05; lgK<sub>3</sub>=2.8 (0.5 М NaClO<sub>4</sub>); (2): lgK<sub>1</sub>=5.30; lgK<sub>2</sub>=3.60; lgK<sub>3</sub>=2.7 (0.5 М NaCl); (3): lgK=3.8 (0.5 М NaCl). Анализ кривых образования показал наличие комплексов состава **MHL**, **ML** и **ML<sub>2</sub>** при комплексообразовании меди(II) с лигандами (1) и (2) и комплекс состава **ML** для монодентатного лиганда (3).

Методы молярных отношений и изомолярных серий в целом подтверждают данные рН-метрии и свидетельствуют о наличии комплексов состава **ML** для хелатирующего лиганда (3) и **M(HL)<sub>2</sub>**, **ML<sub>2</sub>** – для хелатирующих лигандов (1), (2). ЭСП всех комплексов имеют в области 16000 – 13500 см<sup>-1</sup> одну широкую полосу с плохо разрешенной структурой (ε~100-200 л/моль·см), которую, по-видимому, можно отнести к d-d переходу <sup>2</sup>E<sub>g</sub> → <sup>2</sup>T<sub>g</sub> в октаэдрическом ионе меди(II).

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы ОХНМ-5 РАН.

### COBALT(II) AND COPPER (II) CHLORIDE COMPLEXES OF 2-(N-ETHYLMORFOLYL) PYRIDINE

Konkina I.G., Murinov Yu.I

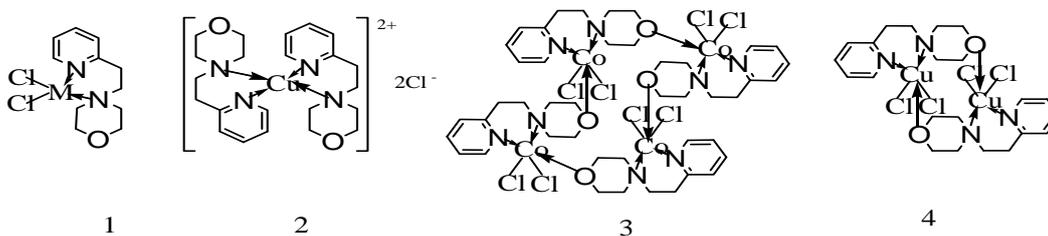
Institute of Organic Chemistry, Ufa, Scientific Center, Russia  
irkonk@anrb.ru

In previous papers [1-3] were described 3d-metal complexes with potentially bidentate derivatives of 2-substituted pyridines – 2 [2-(N,N-dimethylamino)ethyl]pyridine and 2-(thiagethyl-3)-pyridine and it was found that these ligands depending on conditions and the nature of the metal form complexes of different composition when realizing monodentate and bidentate donor functions as well as when closing the chelate cycles.

This paper presents the results of investigating interaction of 2-(N-ethylmorpholyl)pyridine having in its molecule three potential donor centres: the atom of nitrogen in the pyridine ring as well as atoms of nitrogen and oxygen in the morpholyn ring, with the chlorides of cobalt (II) and copper(II). On the basis of the results of elemental analysis, measuring molecular weights, molar electrical conduction, efficient magnetic moments, and NMR<sup>1</sup>H,, electronic and IR-spectroscopy in the region of both - of ligand vibrations and ν(M-Cl) and ν(M-O) bonds of the synthesized compounds we made a suggestion about the molecular structure of the complexes and the realization of bi- and three-dentate donor functions by the ligand in this case

The cobalt complex exists in acetone as a monomer and a nonelectrolyte, the electronic spectra is in accordance with tetrahedral structure of complexes of cobalt (II). Its assumed formula is shown in fig.1. Obviously, the complex of chloride copper (II) has an analogous formula. The electronic spectra of this compound do not have a single meaning as a result of a considerable spin-orbital interaction in the copper(II) complexes, but there is no absorption bands lower than 10000 cm<sup>-1</sup>, the value of efficient magnetic moment is more than 2,05 μB and that increases with the temperature increase. This all is evidence of a tetrahedral or pseudo-tetrahedral environment copper (II) ion in this complex. When forming a complex in composition 1:2 the tetrahedral configuration is preserved, but the ions of chlorine are forced out into the outer sphere (2). The cobalt complex in chloroform is associated supposedly at the expense of donor-acceptor bonds with the atoms of oxygen of the morpholyn rings

of near complexes (3). It is confirmed by the corresponding five coordinating environment cobalt (II) ion electronic spectra, the value of molecular weight (tetramer), as well as NMR<sup>1</sup>H spectra. The copper complex in chloroform is also associated, probably, similarly. It exists in the form of dimer (4).



1. I.G.Konkina, Yu.I.Murinov. *Bashk. Chim. J.* 2010,5,149-152.
2. I.G.Konkina, A.A. Elitchev, Yu.I.Murinov. *Bashk. Chim. J.* 2009,4,163-166
3. I.G.Konkina, N.M.Shishlov, A.A. Elichev, Yu.I.Murinov. *Bashk. Chim. J.* 2008,2,118-121.

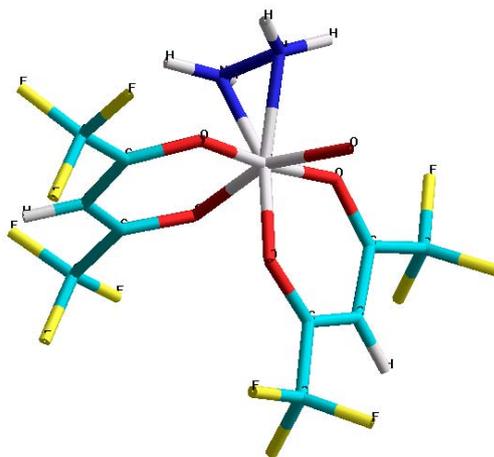
### КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ГЕРМАНИЯ(IV) С $\beta$ -ДИКЕТОНАМИ

Герасимчук А.И., Железнова Л.И., Мазуренко Е.А., Роговцов А.А., Дорошенко М.Н.  
Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины  
03680, Киев –142, Палладина 32/34

Получение структур, содержащих германий или оксид германия, представляет интерес, находя всё большее применение в молекулярной электронике и нанотехнике. В связи с этим возникает вопрос синтеза летучих координационных прекурсоров для получения из них посредством химического осаждения из газовой фазы (CVD) соответствующих структурированных осадков, содержащих германий или оксид германия.

Проведены работы по исследованию комплексообразования германия(IV) с  $\beta$ -дикетонами и изучению их физико-химических свойств (элементный анализ, ИК-спектроскопия, термогравиметрический анализ), проведено квантово-химическое исследование образования координационных соединений германия(IV) с  $\beta$ -дикетонами. Результаты исследований свидетельствуют, что полученные комплексы могут быть использованы в качестве прекурсоров при синтезе наноструктур германия.

Квантово-химическими методами ZINDO/1 (Лёвдинское INDO) проведено изучение электронного и геометрического строения германия(IV) с  $\beta$ -дикетонами и гидразином. Выявлены особенности взаимодействия атомов германия с донорно-активными группами (O,NH<sub>2</sub>), особенности распределения электронной плотности по шестичленному хелатному циклу. Квантовохимически показана возможность образования разнолигандных комплексов германия: Ge(AA)<sub>4</sub>, Ge(ГФА)<sub>4</sub>, Ge(AA)<sub>2</sub>O, Ge(ГФА)<sub>2</sub>O, Ge(AA)<sub>4</sub>(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), Ge(ГФА)<sub>4</sub>(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), Ge(AA)<sub>2</sub>O(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), Ge(ГФА)<sub>2</sub>O(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). На рисунке приведено строение комплекса Ge(ГФА)<sub>2</sub>O(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>).



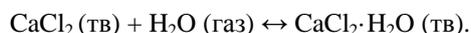
Комплексы германия с  $\beta$ -дикетонами могут быть конструктивными элементами для наномасштабного осаждения в процессах CVD. Проведенные синтез и исследования комплексов, подтверждают расчетные теоретические выкладки. Такой результат обосновывает возможность теоретического проектирования таких комплексов, которые могут выступать как прекурсоры CVD процессов. Получающиеся молекулярные продукты осаждения представляют интерес для развития нанотехнологий в молекулярной электронике.

## О СОСТАВЕ НИЗШИХ ГИДРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ХЛОРИДОВ КАЛЬЦИЯ И БАРИЯ

Поляченко О.Г., Ашмянская Е.И., Дудкина Е.Н., Поляченко Л.Д.  
Могилевский государственный университет продовольствия, Могилев, Беларусь  
polyachenok@mogilev.by

Низшие гидраты солей металлов играют важную роль в химии этих соединений, поскольку их термическая устойчивость во многом определяет возможность получения этих веществ в чистом состоянии. Эти гидраты (чаще всего – с одной молекулой воды) обычно получают путем термического разложения высших гидратов, кристаллизующихся из водных растворов. Однако изучение их физико-химических свойств и даже стехиометрического состава часто затрудняется высокой химической активностью этих, в определенном смысле, ненасыщенных соединений, а также рядом явлений, сопровождающих процессы дегидратации. Поэтому для многих, даже долгие годы изучавшихся и широко применяемых низших гидратов, до сих пор отсутствуют надежные стандартные термодинамические данные, которые позволили бы количественно описать их химическое поведение в условиях различных реакций, температур и давлений.

Безводный хлорид кальция уже не одно столетие используется в качестве осушителя, однако данные разных источников о его эффективности существенно различаются. Эти различия объясняются как кинетическими факторами, так и различающимися экспериментальными данными для равновесия процесса осушки:



Нами было установлено [1], что при дериватографическом исследовании образцов моногидрата, полученных, не как обычно, обезвоживанием высшего гидрата, а путем взаимодействия определенного количества воды с избытком безводного хлорида, на дериватограмме четко наблюдаются два эндотермических эффекта – термическое разложение самого моногидрата, а также «низшего гидрата», содержащего 0,3 моля воды на моль  $\text{CaCl}_2$ . Последующее тензиметрическое исследование равновесия этой реакции показало [1], что, на самом деле, «низший гидрат», содержащий 0,3 моля воды, не существует, а оба эффекта относятся к двум разным кристаллическим модификациям моногидрата – стабильной и метастабильной, в соответствии с гипотезой Ланнунга [2].

Процессы термического разложения дигидрата хлорида бария также изучены многократно [3]. Известно, что при нагревании дигидрата могут быть получены 2 низших гидрата – моногидрат и, при повышенных давлениях, полугидрат  $\text{BaCl}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . Однако при дериватографическом исследовании моногидрата в специальных ампулах, изготовленных из тугоплавкого стекла и сообщающихся с атмосферой через тонкий капилляр, было обнаружено образование при атмосферном давлении низшего гидрата состава  $3\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [4]. Так ли это на самом деле, или, подобно хлориду кальция, наблюдается образование двух кристаллических модификаций моногидрата, пока установить не удалось.

1. О.Г. Поляченко, Е.Н. Дудкина, Е.И. Ашмянская, Л.Д. Поляченко. Доклады НАН Беларуси, 2011, **55**, 67-70.
2. Lannung. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1936, **228**, 1–18.
3. J. Fenstad, D.J. Fray. *C. R. Chimie*, 2006, **9**, 1235–1242.
4. O.G. Polyachenok, E.I. Ashmyanskaya, S.I. Voitenko, E.N. Dudkina, L.D. Polyachenok. *Advances in Chemistry Research (New York)*, 2010, **4**, 297–308.

## ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ НИЗШЕГО ГИДРАТНОГО КОМПЛЕКСА ХЛОРИДА ЛАНТАНА

Поляченко О.Г., Иорбалиди А.А., Пахоменко А.Н., Дудкина Е.Н., Поляченко Л.Д.  
Могилевский государственный университет продовольствия, Могилев, Беларусь  
polyachenok@mogilev.by

Низшие гидраты хлоридов редкоземельных элементов (РЗЭ) представляют большой интерес с точки зрения теории строения и устойчивости координационных соединений. При небольшом числе лигандов энергия их связи с центральным ионом должна быть максимальна, она еще не осложнена их взаимным отталкиванием, возникающим при увеличении координационного числа. Поэтому эта энергия должна в большей степени соответствовать «чистой» координационной связи. В этом отношении ряд из 15 РЗЭ с постепенно и незначительно меняющимися радиусами ионов представляет уникальные возможности для анализа различных факторов, влияющих на энергию координационной связи и на энтропию соответствующих химических превращений. Получение таких экспериментальных данных могло бы

способствовать развитию теории координационной химической связи. Термодинамическое исследование термической устойчивости гидратов трихлоридов РЗЭ имеет еще один очень важный аспект – экспериментальные данные по устойчивости этих соединений могут помочь разработке новых способов получения безводных трихлоридов РЗЭ, которые используются для получения многих других соединений и редкоземельных металлов высокой чистоты.

Нами проведено исследование процессов синтеза и термического поведения низшего гидрата трихлорида лантана – его моногидрата. Синтез осуществлялся путем изотермического высушивания высшего гидрата, полученного при кристаллизации из подкисленного пересыщенного водного раствора трихлорида, состав полученного продукта может быть выражен формулой  $\text{LaCl}_3 \cdot (1,00 \pm 0,01)\text{H}_2\text{O}$ .

Термическое поведение изучалось на классическом дериватографе Паулик-Паулик-Эрдей с электромеханической регистрацией кривых нагревания (Т), потери массы (TG) и дифференциальной (DTA). Основное отличие нашей методики от стандартной и от применяемой в современных компьютеризированных приборах состояло в использовании специальных закрытых ампул [1] объемом около 4 мл со шлифом, изготовленных из тугоплавкого стекла и сообщающихся с атмосферой через тонкий капилляр. Такие ампулы позволили определять давление термического разложения гидратов при известном давлении паров воды, равном 1 атм.

При дериватографическом исследовании высшего гидрата была определена температура разложения образовавшегося спекшегося моногидрата, равная 213 °С. При изучении чистого порошкообразного моногидрата температура разложения оказалась на 20 градусов ниже, что подтверждает значительное влияние спекания вещества на его термическое разложение [2, 3]. Этот результат сильно отличается от экстраполированных данных [4].

1. O.G. Polyachenok, E.N. Dudkina, L.D. Polyachenok. *J. Chem. Thermodyn.*, 2009, **41**, 74-79.
2. K. Galwey. *Thermochim. Acta*, 2000, **355**, 181–238.
3. O.G. Polyachenok, E.I. Ashmyanskaya, S.I. Voitenko, E.N. Dudkina, L.D. Polyachenok. *Advances in Chemistry Research (New York)*, 2010, **4**, 297–308.
4. А.Н. Зеликман, Н.В. Барышников, А.И. Хохлов, В.Т. Волков Известия ВУЗов, серия Цветная металлургия, 1971, N 6, 89-94.

## КОНФОРМАЦИОННЫЕ ИЗОМЕРЫ ФОНАРИКОВЫХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ(II): КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ DFT ИССЛЕДОВАНИЕ

Герасимова Л.С., Еремин А.В., Панина Н.С., Беляев А.Н.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Санкт-Петербург, Россия  
ha9room@gmail.com

В работе приведены результаты квантово-химического исследования, позволяющие объяснить существование различных устойчивых конформационных изомеров биядерных карбоксилатных комплексов Ni(II), так называемого «фонарикового» типа. Полученные данные свидетельствуют о существовании двух устойчивых типов структур, отличающихся геометрией мостиковых карбоксилатных лигандов: симметричной и асимметричной.

Методом DFT B3LYP в 6-31G(d,p) базе проведены квантово-химические расчеты электронной структуры комплекса  $[\text{Ni}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{O-DMSO})_2]$  [1] и модельного фрагмента  $\text{Ni}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4$ , позволившие выявить существование двух типов устойчивых структур высокоспиновых биядерных карбоксилатных комплексов Ni(II) с различными терминальными лигандами.

Координационные соединения первого, симметричного (S) типа генетически происходят от высокоэнергетического, относительно симметричного остова  $\text{Ni}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$ . Различия межатомных расстояний диагональных фонариковых атомов кислорода в S-изомерах могут быть значительными из-за влияния терминальных лигандов, но в рассмотренных случаях они не превышают 0.3Å. Второй, асимметричный (AS) тип биядерных карбоксилатов никеля генетически связан с низкоэнергетическим искаженным  $\text{Ni}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$  остовом. К AS-типу следует отнести комплексы, где имеет место значительная неравноценность расстояний для расположенных диагонально напротив друг друга атомов кислорода мостиковых карбоксилатных лигандов. Указанное искажение обусловлено, в первую очередь, проявлением эффекта Яна-Теллера второго порядка [2]. Влияние терминальных лигандов может лишь увеличить это искажение.

Обе структуры принадлежат к одной группе симметрии  $C_i$ , но, тем не менее, существенно отличаются друг от друга межатомными расстояниями Ni-Ni и Ni-O, как  $\mu$ -карбоксилатных, так и терминальных лигандов O-DMSO, а также углом Ni-Ni-O(DMSO). В структуре S средние значения длин связей Ni- $\mu$ -(O-OCCH<sub>3</sub>) имеют меньшие значения (1.980Å), чем в структуре AS (2.046Å). Из-за упрочнения связей

мостиковых карбоксилатных лигандов с атомами металла в структуре S длины терминальных связей Ni–O(DMSO) имеют несколько большие значения (2.145 Å) по сравнению с аналогичными длинами в структуре AS (2.023 Å). С учетом энергий нулевых колебательных уровней структура AS на 126.3 кДж/моль оказалась более стабильной по сравнению со структурой S.

1. А.В. Еремин, А.Н. Беляев. *ЖОХ*, 2011, в печати.
2. И.Б. Берсукер. Эффект Яна-Теллера и вибранные взаимодействия в химии. М.: Изд-во «Наука». 1987. С. 344.

### КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ АЛЮМИНИЯ С ИМИНОДИАНТАРНОЙ КИСЛОТОЙ

Толкачева Л.Н., Никольский В.М.

*Тверской государственный университет, Тверь, Россия*  
varlamova.l@mail.ru

Созданный нами комплексон иминодиантарной кислоты (ИДЯК) вызывает интерес исследователей вследствие повышенной биологической активности и экологической безопасности его компонентов. В условиях живой природы комплексы ИДЯК распадается на фрагменты, в состав которых входят ионы металлов в усвояемом виде и аминокислоты, составляющие основу комплексона.

Ранее были изучены комплексы ИДЯК с ионами щелочноземельных и редкоземельных металлов [1], ряда 3d-переходных металлов [2-6]. Нами также было исследовано комплексообразование с ионами  $Tl^{1+}$  [7]. Какие либо сведения о комплексах  $Al^{3+}$  с ИДЯК в литературе отсутствуют.

В настоящей работе потенциометрическим методом изучено комплексообразование  $Al^{3+}$  с ИДЯК в широком интервале рН при ионной силе 0.1 в среде  $KNO_3$  и температуре 298.2 К. С помощью универсальной компьютерной программы AUTOEQUIL [8] было обнаружено образование среднего  $AlL^-$ , протонированного  $AlHL$  и гидроксокомплекса  $AlOHL^{2-}$ , определены  $lg\beta$ . Значения логорифмов констант устойчивости равны  $14.00 \pm 0.03$ ,  $18.04 \pm 0.04$ ,  $21.20 \pm 0.03$  соответственно.

Для получения средних комплексов алюминия с ИДЯК в твердом виде смешивали эквивалентные количества растворов нитрата алюминия и натриевой соли ИДЯК. Причём рН раствора поддерживали в соответствии с диаграммой распределения комплексов алюминия не том уровне, при котором наблюдается максимум образования средних комплексов. Растворитель упаривали при комнатной температуре. Полученный осадок промывали этиловым спиртом. Сушили на воздухе до постоянной массы. Комплекс исследовали ИК-спектроскопическим методом. Выявлено отсутствие бетаиновой структуры, что подтверждает образование связи металл – азот в комплексе.

1. В.М. Никольский, И.П. Горелов. *Ж. неорганической химии*, 1976. **21**. 846-849.
2. В.П. Васильев, А.В. Катровцева, В.И. Шорохова, А.И. Щесняк. *Ж. неорганической химии*, 1993. **38**, 470-472.
3. А.И. Лыткин, Н.В. Чернявская, Ф.А. Ривера, В.М. Никольский. *Ж. неорганической химии*, 2002, **47**, 833-835.
4. В.М. Никольский, Н.Е. Князева, В.Г. Алексеев, И.П. Горелов. *Ж. неорганической химии*, 2002, **47**, 1184-1188.
5. Н.В. Чернявская, А.И. Лыткин, В.М. Никольский. *Ж. неорганической химии*, 2004, **45**, 854-856.
6. Л.Н. Толкачева, В.М. Никольский. *Вестник КГТУ*, 2010, **1**, 45-47.
7. Л.Н. Толкачева, С.В. Шаров, В.М. Никольский. *Материалы XXIV международной Чугаевской конференции по координационной химии*, С-Пб, 2009, 279.
8. А.М. Евсеев, Л.С. Николаева. Математическое моделирование химических равновесий. М.: Изд-во МГУ, 1988, 192 с.

### КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ 3-(БЕНЗИМИДАЗОЛ-2-ИЛ) – ПРОПАНОЛА-1 С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Рахмонова Д.С., Кадирова З.Ч., Парпиев Н.А., Шарипов Х.Т.

*Национальный университет Узбекистана, Ташкент, Узбекистан*  
*Ташкентский химико-технологический институт*  
rahmonova\_dilnoza@yahoo.com

Координационные соединения азотсодержащих гетероциклических лигандов из класса бензимидазолов, содержащие различные функциональные группы, образуют многочисленные металлокомплексы различного состава и строения. Нами были синтезированы комплексы внутри и внешнесферные комплексы 3-(бензимидазол-2-ил) – пропанола-1 (ПБИ) и расшифрована их кристаллическая структура.

Для более адекватного анализа конкурентной реакционной способности лиганда также исследовалась структура бензимидазолия азотнокислого. Кристаллы  $C_{10}H_{12}N_3O_4$  моноклинные, параметры ячейки:  $a=8.5100$  (3),  $b=8.2525$  (4),  $c=16.5130$  (7) Å,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=93.760$  (4)°,  $\gamma=90^\circ$ ,  $V=1157.19$  (9) Å<sup>3</sup>,  $d_{\text{ввч}} =$

1.367 г/см<sup>3</sup>,  $Z = 4$ , пр. гр.  $P2_1/n$ . Данные РСА указывают на то, что при образовании иона-бензимидазолия протон, который относится к «жестким» комплексообразователям по теории ЖМКО, координируется к эндо-циклическому атому N, являющемуся более «мягким» координационным центром, а не через «жесткий» атом O.

В кислой среде наблюдается образование внешнесферного комплекса  $[\text{CuCl}_4](\text{ПБИ}+\text{H})_2$ , состоящего из иона бензимидазолия и анионного хлоридного комплекса меди с искаженно-тетраэдрической конфигурацией. В этом случае центральным ионом можно рассматривать внутрисферный комплекс  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ , координирующий вокруг себя катионы за счет электростатического притяжения, а также водородных связей.

При комплексообразовании с более «мягкими», чем  $\text{H}^+$  протон кислотами, такими как ионы  $\text{Co}^{2+}$ , характерна внутрисферная координация ПБИ лиганда к металлу через пиридиновый азот. Хлорид-ионы координированы внутрисферно и связаны водородными связями с ОН-группой, а кобальт имеет тетраэдрическую конфигурацию.

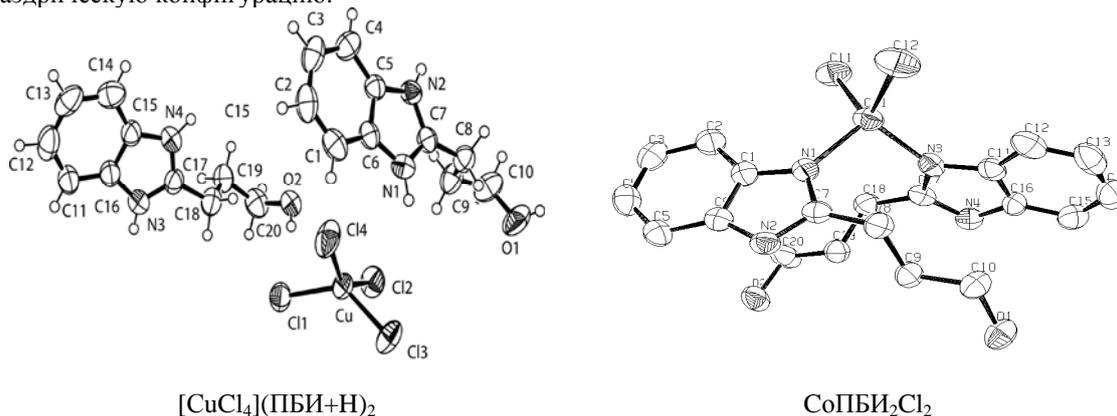


Рис. Структура комплексов ПБИ с хлоридами кобальта и меди

### ПРОЯВЛЕНИЕ РАВНОВЕСНОГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В НЕРАВНОВЕСНОМ РАСПЛАВЕ $\text{MgCl}_2$

Сулейманов С.И., Шабанов О.М., Качаев Р.Т.  
Дагестанский государственный университет,

367025, г. Махачкала, ул. Гаджиева, 43а, Республика Дагестан, Россия, e-mail: [s.sagim.i@yandex.ru](mailto:s.sagim.i@yandex.ru)

По данным спектроскопии КР известно, что в равновесном расплаве  $\text{MgCl}_2$  сильно выражено комплексообразование и содержание комплексных ионов в нем доходит до 30%. Под действием высоковольтных импульсов расплав можно перевести в неравновесное состояние с полной диссоциацией комплексных ионов на элементарные и предельной электропроводностью  $\lambda^0$ , которая нами достигнута в сильных электрических полях. Проведено компьютерное моделирование структуры равновесного и неравновесного расплава  $\text{MgCl}_2$  методом молекулярной динамики (МД) и его электропроводности в поле высокого напряжения (~1кВ) при температуре 1000 К.

Для моделирования был использован потенциал парного взаимодействия Борна-Майера-Хигенса с учетом вклада поляризационного взаимодействия. Основные отличия моделирования сильнонеравновесного состояния методом МД заключались в вычислении температуры системы, скорости движения частиц и электропроводности, исходя из возникающего вследствие наложения поля, высокого напряжения. Для вычисления электропроводности программа учитывает число автокомплексов с каждым шагом времени [1].

Таблица 1  
Свойства равновесного и неравновесного расплава  $\text{MgCl}_2$

	$r_{+}$ , Å	$n_{+}$	$h_{+}$	$r_{++}$ , Å	$n_{++}$	$\lambda \cdot 10^{-3}$ Ом <sup>-1</sup> м <sup>2</sup> /г-экв
МД равновесный	2.45	5.1	7.2	4.00	7	3.51
МД неравновесный	2.36	3.5	4.9	4.35	5	14.36
Экспериментальные значения	$2.42 \pm 0.03$	$4.3 \pm 0.3$	~5	$3.81 \pm 0.05$	$5 \pm 1$	$\lambda(0)=2.95$ $\lambda^0=10.78$

Из полученных парциальных функций радиального распределения (ПФРР) рассчитаны структурные параметры равновесного и неравновесного расплава. Эти результаты и соответствующие

экспериментальные данные [2] для равновесного расплава  $MgCl_2$  приведены в таблице 1. В этой таблице так же приведены рассчитанные и экспериментальные [3] электропроводности равновесного расплава  $\lambda(0)$  и предельные высоковольтные значения  $\lambda^0$  сильнонеравновесного расплава.

Компьютерное моделирование достаточно удовлетворительно воспроизводит равновесные координационные радиусы (абсциссы пиков) и координационные числа (площади под пиками). Эти данные подтверждают существование в расплаве тетраэдрических комплексов, преобладающих в равновесном расплаве.

Процесс диссоциации автокомплексов при наложении поля высокого напряжения, обуславливает возрастание электропроводности неравновесного расплава по сравнению с рассчитанной величиной для равновесного расплава и ее близость с  $\lambda^0$ .

1. B.K. Sharma, M. Wilson. *Phys. Rev. B*, 2006, **73**, 060201.
2. S. Biggin, M. Gay, J.E. Enderby. *J. Phys. C: Solid State Phys*, 1984, **17**, 977-985.
3. O.M. Shabanov, S.M. Gadzhiev, A.A. Iskakova, R.T. Kachaev, A.O. Magomedova, S.I. Suleimanov, *Elektrokhimiya*, 2011, **47**, 235-239.

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКТАЭТИЛ- И ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНАТОВ МАРГАНЦА(III) С ИМИДАЗОЛОМ В ТОЛУОЛЕ И ХЛОРОФОРМЕ

Клюева М.Е.<sup>1,2</sup>, Гриневич А.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Ивановская государственная медицинская академия, Иваново, Россия

<sup>2</sup> Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

<sup>3</sup> Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

klyueva@isuct.ru

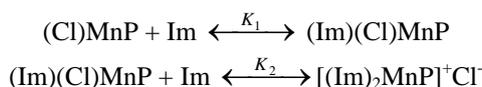
Способность присоединять анионные и молекулярные лиганды в аксиальном направлении определяет роль металлопорфиринов в ферментативных и каталитических реакциях.

В настоящей работе изучено взаимодействие октаэтил- и тетрафенилпорфиринатов марганца(III) ((Cl)MnOEP и (Cl)MnTRP) с имидазолом в толуоле и хлороформе. Органические основания и имидазол в частности используются во многих каталитических системах с участием марганецпорфиринов. Имидазол имеет ограниченную растворимость в толуоле – традиционном растворителе для исследования процессов аксиальной координации. Поэтому исследования с использованием спектрофотометрического метода были проведены как в толуоле, так и в хлороформе.

Марганец(III)порфирины имеют характеристичные электронные спектры поглощения в апротонных растворителях. В них присутствуют широкая полоса в области 360 нм, полоса переноса заряда в области 470 нм и две менее интенсивные полосы в видимой области. Добавление органического основания имидазола вызывает изменения в спектре раствора комплекса, причём наибольшие изменения происходят в области 450-480 нм. Так, при добавлении  $0 \div 0,03$  моль/л имидазола к раствору (Cl)MnOEP в толуоле наблюдается уменьшение интенсивности максимума при 473 нм, затем при дальнейшем увеличении концентрации основания до 0,017 моль/л эта полоса исчезает и появляется интенсивный максимум 461 нм. В серии спектральных кривых растворов с различной концентрацией имидазола и постоянной концентрацией марганецпорфирина фиксируются два семейства изобестических точек. Аналогичные спектральные картины получены при исследовании взаимодействия с имидазолом (Cl)MnOEP в хлороформе и (Cl)MnTRP в толуоле и хлороформе.

На кривой титрования выделяются две ступени. Количество присоединяемых частиц, определенное по тангенсу угла наклона прямой в координатах «логарифм индикаторного отношения – логарифм концентрации имидазола», равно единице на каждой стадии.

Рассмотренные данные позволяют заключить, что на первой стадии происходит координация одной молекулы основания в шестое координационное место катиона марганца, а на второй - замещение аниона хлора второй молекулой имидазола, при этом анион хлора вытесняется во внешнюю координационную сферу:



Обнаружено, что константы равновесия  $K_1$  и  $K_2$  уменьшаются при увеличении температуры для всех изученных систем. Значения констант в толуоле и хлороформе близки. Следует отметить заметное влияние функционального замещения в макроцикле на параметры первой стадии процесса: значение  $K_1$  выше в случае комплекса (Cl)MnOEP, по-видимому, вследствие большего влияния сольватации.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 09-03-97556).

## СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ТЕТРАМЕРА МЕДИ(II) С 2,6-ДИАЦЕТИЛПИРИДИН БИС(НИКОТИНОИЛ ГИДРАЗОНОМ)

Данилеску О.<sup>1</sup>, Шова С.<sup>2</sup>, Булхак И.<sup>1</sup>, Мелник Е.<sup>2</sup>

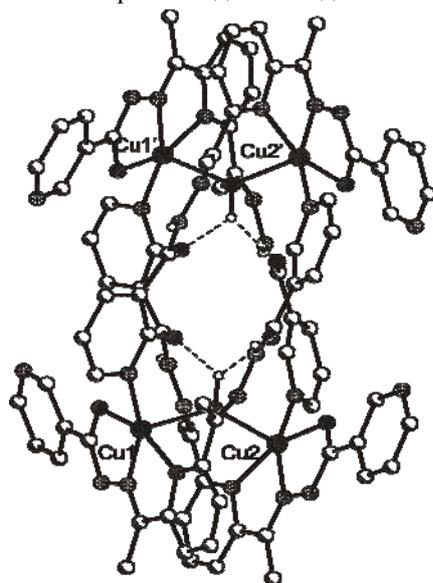
<sup>1</sup>Институт химии АНМ, ул. Академией 3, MD-2028 Кишинэу, Р. Молдова,

<sup>2</sup>Институт прикладной физики АНМ, ул. Академией 5, MD-2028 Кишинэу, Р. Молдова

[olgadaniilescu@mail.ru](mailto:olgadaniilescu@mail.ru)

При взаимодействии  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  с 2,6-диацетилпиридин бис(никотиноил гидразоном) (L) в среде вода-метанол-этанол образуется соединение состава  $[\text{Cu}_4(\text{L-H})_4(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 5.875\text{H}_2\text{O}$ .

В ИК спектре лиганда наблюдаются полосы поглощения:  $3186 \text{ см}^{-1}$  -  $\nu(\text{NH})$ ,  $1666 \text{ см}^{-1}$  -  $\nu(\text{C}=\text{O})$  (амид I),  $1567 \text{ см}^{-1}$  -  $\delta(\text{NH})$  (амид II),  $1259 \text{ см}^{-1}$  – амид(III),  $1446 \text{ см}^{-1}$  -  $\delta_{\text{сим.}}(\text{CH}_3)$  и  $1378 \text{ см}^{-1}$  -  $\delta_{\text{асим.}}(\text{CH}_3)$ . В ИК спектре комплекса уменьшаются по интенсивности полосы при  $3186 - \nu(\text{NH})$ ,  $1671 \nu(\text{C}=\text{O}) \text{ см}^{-1}$ , и появляется сильное поглощение в области  $1260\text{--}1380 \text{ см}^{-1}$  ( $\text{NO}_3^-$ ).



Структура комплексного катиона  
 $[\text{Cu}_4(\text{L-H})_4(\text{OH})_2]^{2+}$

Методом РСА установлено, что комплекс кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой  $\text{C}2/c$  с параметрами элементарной ячейки:  $a = 30,8736(17)$ ,  $b = 17,1630(10)$ ,  $c = 22,3405(11)$ ;  $V = 116,870(6)$ . Соединение имеет ионную структуру. Тетрамерный комплекс состоит из комплексных катионов  $[\text{Cu}_4(\text{L-H})_4(\text{OH})_2]^{2+}$ , анионов  $\text{NO}_3^-$  и кристаллизационных молекул воды в соотношении 1:2:5.875. Четырехядерный комплексный катион имеет собственную симметрию  $\text{C}_2$ , в котором четыре атома меди объединены четырьмя тетраэдратными монодепротонированными лигандами (L-H) и двумя OH-группами в качестве мостиковых лигандов. Каждый атом меди имеет искаженную тетрагонально-пирамидальную  $\text{N}_3\text{O}_2$  координацию. Расстояния  $\text{Cu}1 \cdots \text{Cu}2$ ,  $\text{Cu}1 \cdots \text{Cu}1^1$ ,  $\text{Cu}1 \cdots \text{Cu}2^1$  составляют  $4.297(4)$ ,  $8,551(5)$  и  $9.093(6)$  Å соответственно.

Согласно температурной зависимости магнитной восприимчивости (2-300K) ионы меди(II)  $S=1/2$  слабо взаимодействуют между собой ( $2J=-0.05(1) \text{ см}^{-1}$   $g=2.15(2)$ ).

Слабое магнитное взаимодействие подтверждено измерениями магнитной восприимчивости в зависимости от поля (0-5T). Необычно низкое значение магнитного взаимодействия для кластера  $\text{Cu}_4$  объясняется длинными расстояниями Cu-O (2,30 и 2,32 Å) при мостиковых OH группах.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ИОННАЯ ЖИДКОСТЬ – СОЛЬ МЕТАЛЛА. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ КОНДУКТОМЕТРИИ

Гришина Е.П., Пименова А.М., Раменская Л.М., Кудрякова Н.О.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

[erg@isc-ras.ru](mailto:erg@isc-ras.ru)

Ионные жидкости (расплавленные при комнатной температуре соли) – сравнительно новый класс органических растворителей, имеющий большие перспективы применения в различных областях промышленности, в частности, для получения тонких металлических пленок (покрытий) методом электрохимического осаждения. Осадки металлов более высокого качества получают из электролитов, в которых ионы осаждаемого металла входят в состав комплексного иона. В настоящее время с использованием ряда физико-химических методов исследования показано, что растворение солей металлов в ионных жидкостях происходит с образованием комплексных металлсодержащих анионов, состав которых зависит от молярного соотношения компонентов смеси.

К взаимодействию компонентов расплава по типу комплексообразования чувствительно такое свойство расплавов, как электропроводность. В данной работе проведено исследование взаимодействия ионной жидкости бромида 1-бутил-3-метилимидазолия ( $\text{BuTMeImBr}$ ) с бромидом серебра(I), меди(II) или тантала(V) кондуктометрическим методом в широком диапазоне концентраций соли металла (от 0 до 6÷30 мольн.% в зависимости от природы катиона металла) и температуры. Смеси солей (ионные жидкости) готовили путем прямого смешения компонентов при температуре  $70^\circ\text{C}$ .

Соль-растворитель (ButMeImBr) при обычных температурах находится либо в твердом состоянии, либо в состоянии переохлажденного расплава (использован нами в данном эксперименте), поэтому изотермы удельной электропроводности, полученные при температурах ниже температуры плавления ButMeImBr ( $\sim 60^\circ\text{C}$ ) имеют максимум. Однако при температуре  $>60^\circ\text{C}$  изотермы электропроводности всех изученных бинарных ионных жидкостей (ButMeImBr-CuBr<sub>2</sub>, ButMeImBr-TaBr<sub>5</sub>, ButMeImBr-AgBr) имеют ниспадающий характер, что характерно для расплавов с взаимодействием компонентов по типу комплексообразования. Состав образующихся комплексных анионов в исследованном интервале концентраций бромидов металлов, по-видимому, постоянен (AgBr<sub>2</sub><sup>-</sup>, CuBr<sub>4</sub><sup>2-</sup>, TaBr<sub>6</sub><sup>-</sup>).

Температурные зависимости удельной электропроводности систем ButMeImBr-CuBr<sub>2</sub> и ButMeImBr-TaBr<sub>5</sub> в координатах Аррениуса показывают линейное поведение во всем диапазоне составов. Рассчитанные значения эффективной энергии активации удельной электропроводности ( $\sim 55\text{--}60$  кДж/моль) указывают на сильное химическое взаимодействие компонентов расплава. Аналогичные зависимости для смесей ButMeImBr-AgBr имеют нелинейный вид, причем отклонение от линейности возрастает с увеличением содержания бромида серебра в расплаве, т.е. энергия активации удельной электропроводности расплава будет зависеть от температуры, что характерно для сильно полимеризованных структур, находящихся в равновесии с отдельными ионами.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ПФИ №8 ОХНМ РАН «Новые подходы к повышению коррозионной и радиационной стойкости материалов, радиоэкологической безопасности»*

### **ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БРОМИДОВ СЕРЕБРА(I), МЕДИ(II) И ТАНТАЛА (V) С ИОННОЙ ЖИДКОСТЬЮ 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ БРОМИДОМ ПО СПЕКТРАЛЬНЫМ И ТЕРМОХИМИЧЕСКИМ ДАННЫМ**

Гришина Е.П., Раменская Л.М.

*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
epg@isc-ras.ru*

Ионные жидкости на основе катиона имидазолия (ImX) отличаются повышенной растворяющей способностью по отношению к одноименным солям большинства катионов металлов (MX<sub>n</sub>), что делает эти среды перспективными для различных электрических устройств, а также для электрохимического выделения металлов из их растворов. Взаимодействие в системе ImX - MX<sub>n</sub> является одним из ключевых вопросов и определяет физико-химические свойства электролита.

В данной работе изучали природу взаимодействия в бинарных системах бромида 1-бутил-3-метилимидазолия (ButMeImBr) и одноименных солей Ag(I), Cu(II) и Ta(V). Исследуемые смеси получали введением в сухом боксе определенного количества неорганической соли в расплав ионной жидкости, полученную смесь выдерживали в вакуумном сушильном шкафу при  $70^\circ\text{C}$  до полного растворения. Максимальная концентрация растворенной соли в зависимости от природы металла достигала от 5 до 16 масс %. Полученные смеси исследовали методами ИК-Фурье спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии.

На основании сдвигов характеристических частот колебаний C-H связей имидазольного кольца и его заместителей, а также значений температур стеклования ( $t_g$ ) в зависимости от соотношения компонентов смеси установлено, что растворение солей MBr<sub>n</sub>, M=Ag(I), Cu(II), Ta(V) в избытке ионной жидкости ButMeImBr происходит за счет образования комплексных анионов [MBr<sub>n+1</sub>]<sup>-</sup>, которые взаимодействуют с катионом [ButMeIm]<sup>+</sup> по электростатическому и донорно-акцепторному типу (водородное связывание).

Установлено, что в системе ButMeImBr - AgBr происходит усиление водородных связей между катионом и анионом в ионной жидкости, а в системах ButMeImBr - CuBr<sub>2</sub> и ButMeImBr - TaBr<sub>5</sub> отмечается ослабление указанных связей, особенно у второго ароматического атома углерода C(2)-H...Br. Очевидно, что природа связи катиона [ButMeIm]<sup>+</sup> и аниона [MBr<sub>n+1</sub>]<sup>-</sup> определяется координационным числом центрального атома металла и радиусом комплексного аниона. По-видимому, взаимодействие [ButMeIm]<sup>+</sup> и [AgBr<sub>2</sub>]<sup>-</sup> происходит как за счет сил электростатического притяжения, так и за счет водородного связывания C-H...BrAgBr. Между катионом [ButMeIm]<sup>+</sup> и анионами [CuBr<sub>3</sub>]<sup>-</sup> и [TaBr<sub>6</sub>]<sup>-</sup> существуют, в основном, силы электростатического взаимодействия. Вероятно, крупный комплексный анион не может подойти на достаточно близкое расстояние к протондонорному атому углерода имидазолия для образования водородной связи.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ПФИ № 8 Программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН «Новые подходы к повышению коррозионной и радиационной стойкости материалов, радиоэкологической безопасности»*

## ЯКР-СПЕКТРЫ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ КОМПЛЕКСОВ. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ЭФФЕКТОВ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

Хамалетдинова Н.М., Егорочкин А.Н., Кузнецова О.В.

Учреждение Российской академии наук Институт металлорганической химии  
им. Г.А.Разуваева РАН, Н.Новгород, Россия, [nadia@iomc.ras.ru](mailto:nadia@iomc.ras.ru)

Донорно-акцепторные комплексы (ДАК)  $X_nD \cdot AY_m$  с координационными связями  $D \rightarrow A$  имеют большое значение в химии и в течение многих лет изучаются с помощью экспериментальных и теоретических методов. На большом числе комплексов  $X_nD \cdot AY_m$ , в которых  $D = N, O, S$ , а  $A = B, Al, Ga, Sn, Sb$ , показано, что влияние заместителей  $X$  на такие свойства, как стандартные энтальпия и свободная энергия, дипольные моменты ДАК и координационной связи, а также степень переноса заряда в ДАК не исчерпывается только индуктивным и резонансным эффектами. Дополнительное влияние оказывает поляризационный эффект, ранее необоснованно упускавшийся из виду [1].

В данной работе проанализировано влияние заместителей  $X$  на частоты  $\nu$  [ $\nu(^{35}Cl)$ ,  $\nu(^{81}Br)$  и  $\nu(^{121}Sb)$ ] в ЯКР-спектрах комплексов  $XCN \cdot BCl_3(I)$ ,  $X_2SO_2 \cdot 2AlBr_3(II)$ ,  $X_2O \cdot SnCl_4(III)$ ,  $4 \cdot XC_6H_4COCl \cdot SnCl_4(IV)$ ,  $(X_3P=O) \cdot SnCl_4(V)$ ,  $XC_6H_5 \cdot 2SbCl_3(VI)$ .

Комплексообразование приводит к возникновению частичных зарядов  $q$  на донорах ( $N, O, C_6H_5$ ), акцепторах ( $B, Al, Sn, Sb$ ) и индикаторных центрах ( $Cl, Br, Sb$ ).

Заряд  $q$  индуцирует диполь в заместителе  $X$ . Энергия ион-дипольного взаимодействия между зарядом  $q$  на центрах  $Cl, Br, Sb$  и индуцированным им диполем в электростатике определяется выражением

$$E_{es} = -q^2\alpha/(4r^4)$$

Хорошо известно [2], что частоты  $\nu$  в спектрах ЯКР серий индивидуальных соединений подчиняются уравнениям вида

$$\nu = \nu_0 + a\sigma_I + b\sigma_R$$

Если в I-VI статистически значимое влияние на  $\nu$  оказывают поляризационный и стерический эффекты, последнее уравнение переходит в

$$\nu = \nu_0 + a\sigma_I + b\sigma_R(\sigma_R^+) + c\sigma_\alpha$$

и

$$\nu = \nu_0 + a\sigma_I + b\sigma_R(\sigma_R^+) + c\sigma_\alpha + dE'_S,$$

где  $\nu_0$  – значения  $\nu$  при  $X = H$ ,  $\sigma_I$  – универсальная индуктивная константа заместителя  $X$ ,  $\sigma_R$ ,  $\sigma_R^+$  и  $\sigma_R^-$  – характеристики резонансного эффекта  $X$  соответственно при малом и большом положительном (отрицательном) заряде  $q$  на индикаторном центре ( $Cl, Br, Sb$ ),  $\sigma_\alpha$  – универсальная поляризационная константа заместителя  $X$ ,  $E'_S$  – константа, характеризующая стерический эффект заместителя  $X$ . Высокие статистические показатели (большие скорректированные коэффициенты корреляции  $r$  и малые стандартные ошибки аппроксимации  $S_Y$ ), полученных соотношений являются доказательством наличия в комплексах I-VI трех эффектов заместителей (индуктивного, резонансного и поляризационного), а в комплексах I, IV и V также стерического эффекта. Вклад поляризационного и стерического эффектов заместителей  $X$  в общее изменение частоты  $\nu$  в комплексах I-VI достигает 44% и 47%, соответственно.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы (ГК П 1350 от 11.06.2009).

1. А.Н. Егорочкин, М.Г. Воронков, О.В. Кузнецова. Поляризационный эффект в органической, элементоорганической и координационной химии: Монография. – Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, 2008. – 336 с.
2. В.П. Казаков, Ю.Д. Корешков, Е.Г. Брюхова. *Ж. физ. химии*, 1979, **53**, 99-108.

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ВИСМУТА (III) С 2-МЕРКАПТОЭТАНСУЛЬФОНОВОЙ И 3-МЕРКАПТОПРОПАНСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТАМИ

Петров А.И., Головнев Н.Н., Лешок А.А., Дергачев И.Д.

Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия  
[sfupetrov@gmail.com](mailto:sfupetrov@gmail.com)

Натриевая соль 2-меркаптоэтансульфоновой кислоты (MESNA) – кофермент М, биологически активное соединение, которое участвует в реакциях переноса метильной группы в метаболизме метаногенов. Совместно с циклофосфоамидом и фосфамидом она используется в противораковой химиотерапии, при этом предполагается, что MESNA является антиоксидантом. Присутствие в составе SH-группы обуславливает ее способность образовывать комплексы с «мягкими» или «промежуточными» кислотами Льюиса, например  $Bi(III)$ . Соединения последнего используются в медицине и фармакологии.

Спектрофотометрическим методом определены константы устойчивости монокомплексов висмута(III) с 2-меркаптоэтансульфоновой  $\{HS-(CH_2)_2-SO_3, MES\}$  и 3-меркаптопропансульфоновой  $\{HS-(CH_2)_3-SO_3,$

MPS} кислотами в водных растворах  $\text{HClO}_4$ . В литературе отсутствует информация о составе и устойчивости комплексов этих лигандов с  $\text{Bi(III)}$  в водных растворах.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) регистрировали в интервале длин волн 220-450 нм на сканирующем спектрофотометре Evolution 300 (ThermoChem, Англия) с использованием кварцевых кювет ( $l=1$  см). Термостатирование растворов осуществляли с помощью термостата Haake K15 (управляющий блок Haake DC10). Из спектральных данных рассчитывали изменение оптической плотности за счет комплексообразования ( $\Delta A$ ). Во всех случаях зависимости ( $\Delta A$  - $\lambda$ , нм) были однотипны и имели максимум при 268 нм. Независимость положения максимума поглощения от  $C_{\text{Bi}}$  в совокупности с условием  $C_{\text{Bi}} > C_{\text{L}}$  согласуется с образованием только моноядерных монолигандных комплексов.

Получены зависимости условных констант устойчивости монокомплексов висмута с 2-меркаптоэтансульфонат и 3-меркаптопропансульфонат анионами от кислотности и ионной силы водного раствора (I) при различных температурах. Условные константы устойчивости монокомплексов зависят от  $[\text{H}^+]^{-1}$ , что предполагает депротонирование лиганда при комплексообразовании. Рассчитаны константы равновесий, они составили  $\lg K_{\text{Bi(MES)}} = 2.6 \pm 0.1$  и  $\lg K_{\text{Bi(MPS)}} = 2.3 \pm 0.1$  (I=2, 298 K). Из температурной зависимости вычислены  $\Delta H$  и  $\Delta S$  реакции комплексообразования.

Для предсказания типа координации лигандов в монокомплексах проведены квантово-химические расчеты относительной устойчивости изомеров, образующихся при вытеснении одного протона – координация через: S; O; O,O; S,O; HS,O; HS,O,O. Расчеты проводились в программе GAMESS US методом MP2 в базисе def2-tzvp. Для учета неспецифической сольватации использовали метод C-PCM, вандерваальсовый радиус атома висмута принят равным 2,07 Å. Результаты расчетов указывают, что в растворе предпочтительнее образование хелатных комплексов с координацией через атомы серы и двух атомов кислорода и отрывом протона от гидроксо-группы. В случае MES образуется 6-членный, а в случае MPS образуется напряженный 7-членный хелатный цикл. Этим можно объяснить, что в случае MPS константа равновесия в 2 раза меньше по сравнению с MES.

Авторы благодарят отдел высокопроизводительных вычислений ИКИТ СФУ за предоставление вычислительных ресурсов.

### ОБРАЗОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ DL-АЛАНИНА С КРАУН-ЭФИРОМ 18-КРАУН-6 В РАСТВОРИТЕЛЯХ ВОДА–АЦЕТОН И ВОДА-ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД

Чернов И.В.<sup>1</sup>, Усачева Т.Р.<sup>1</sup>, Кузьмина И.А.<sup>1</sup>, Шарнин В.А.<sup>1</sup>, Маттеоли Е.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия, oxt@isuct.ru

<sup>2</sup>Институт физико-химических процессов Итальянского центра по научным исследованиям, Пиза, Италия, matteoli@ipcf.cnr.it

Исследование реакций образования комплексов с участием незаряженных биомолекул, таких как краун-эфиры и аминокислоты, в смешанных водно-органических растворителях необходимо для выявления управляющей роли растворителя в смещении равновесий межмолекулярного комплексообразования. Анализ собственных и литературных данных по термодинамике реакций комплексообразования ионов d-металлов с аминами, лигандами карбоксилатного типа [1] и краун-эфирами [2, 3] позволил выявить некоторые закономерности влияния состава смешанного растворителя на термодинамические характеристики реакций в растворах. В данной работе изучено влияние состава и природы растворителей вода-ацетон ( $\text{H}_2\text{O}$ -MeAc) и вода-диметилсульфоксид ( $\text{H}_2\text{O}$ -DMCO) на устойчивость и энергетику реакции образования молекулярного комплекса 18-краун-6 эфира (18K6) с DL-аланином (Ala), ([Ala18K6]), и проанализирована роль сольватационных вкладов реагентов в смещение равновесия реакции образования [Ala18K6].

Термодинамические параметры реакции ( $\Delta_r G$ ,  $\Delta_r H$ ,  $T\Delta_r S$ ) рассчитаны из данных калориметрических титрований, проведенных на микрокалориметре TAM 2277 (Thermometric, Швеция) и TAM III (TA Instruments, США) при  $T = 298.15$  K. Установлено, что переход от воды к ее смесям с MeAc и с DMCO сопровождается увеличением устойчивости комплекса [Ala18K6] и ростом экзотермичности его образования. В растворителях  $\text{H}_2\text{O}$ -DMCO темпы роста экзотермичности образования [Ala18K6] превышают их изменения в растворителях  $\text{H}_2\text{O}$ -MeAc. Оба растворителя оказывают примерно одинаковое влияние на устойчивость [Ala18K6].

Полученные результаты объяснены с позиций сольватационно - термодинамического подхода [1]. Для этого проанализированы вклады энтальпийных характеристик сольватации 18K6 [2,3], Ala [4] и [Ala18K6] в изменение энтальпии реакции образования [Ala18K6] при переносе из воды в ее смеси с MeAc и DMCO. Энтальпии переноса [Ala18K6] из воды в бинарные растворители рассчитаны на основе термодинамического цикла.

Установлено, что энергетику реакции образования [Ala18K6] в растворителях H<sub>2</sub>O-ДМСО и H<sub>2</sub>O-МеАс определяют, в основном, изменения в сольватном состоянии 18К6, что характерно для образования ионных комплексов 18К6 [2] и молекулярных комплексов 18К6 с глицином [5] в водно-органических смесях.

*Работа выполнена при поддержке аналитической ведомственной программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2011)» по проектам 2.1.1/5594, 2.1.1/5593, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (госконтракт № 02.740.11.0253).*

1. В.А. Шарнин, *Ж. общей химии*, 1999, **69**, 1421-1429.
2. T.R Usacheva, S.F. Ledenkov, V.A. Sharnin, *J. Therm. Anal. Cal.* 2002, **70**, 209-216.
3. M. Jozwiak, *J. Therm. Anal. Cal.* DOI 10.1007/s10973-009-0573-7.
4. И.Н. Межевой, Автореферат дисс. канд. хим наук, Иваново, 2004.
5. E. Matteoli, L. Lepori, T.R Usacheva, V.A. Sharnin, *J. Therm. Anal. Cal.* 2009, **97**, 811-817.

### УСТОЙЧИВОСТЬ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ Ni<sup>2+</sup> С АНИОНОМ МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНО-ИЗОПРОПАНОЛЬНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

Тукумова Н.В., Усачева Т.Р., Чан Тхи Зьеу Тхуан, Шарнин В.А

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
oxt-503@isuct.ru*

Несмотря на распространенность карбоновых кислот в природе, процессы образования координационных соединений с их участием в водно-органических смесях остаются малоизученными, что не позволяет выявить закономерности и особенности влияния среды на смещение термодинамических равновесий образования комплексов карбоновых кислот с ионами d-металлов.

В связи с этим, в данной работе методом потенциометрического титрования при температуре 298 К и ионной силе 0,1, создаваемой перхлоратом натрия, проведено исследование состава и устойчивости координационных соединений ионов никеля с анионом малеиновой кислоты в водно-изопропанольных растворах с содержанием изопропилового спирта 0; 0,1; 0,3; 0,5 и 0,7 мол.д. Значения констант устойчивости координационных соединений Ni<sup>2+</sup> с малеиновой кислотой в водно – изопропиловом растворителе получены впервые.

Для определения равновесной концентрации ионов водорода измеряли ЭДС цепи, состоящей из стеклянного и хлорсеребряного электродов с помощью потенциометра Р-363-3, в качестве нуля-инструмента использовали рН-340. Экспериментальные данные обрабатывали по стандартной программе «РНМЕТР» предназначенной для расчета равновесий с произвольным числом реакций в растворе, алгоритм которой приведен в [1]. При всех выбранных условиях система описывается наличием одной комплексной частицы состава NiL. Значение lgβ<sub>NiL</sub> в водном растворе, полученные в работе, хорошо согласуются с литературными данными [2].

Значения констант ступенчатой диссоциации малеиновой кислоты в водно-изопропанольных растворах при содержании изопропилового спирта 0-0,7 мол.д., необходимые для расчета, были определены нами также методом потенциометрического титрования при температуре 298 К и ионной силе 0,1 создаваемой перхлоратом натрия.

Установлено, что устойчивость NiL увеличивается с ростом содержания изопропилового спирта в растворителе. Такие закономерности отражают влияние состава водно- изопропилового растворителя на процесс отщепления протона от карбоксильной группы и координацию ионов никеля.

*Работа выполнена при поддержке аналитической ведомственной программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2011)» по проектам 2.1.1/5594, 2.1.1/5593, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (госконтракт № 02.740.11.0253).*

1. В.А. Бородин, Е.В. Козловский, В.П. Васильев. *Журн. неорг. химии*, 1986, **36**, 10-16.
2. С.А. Бычкова, А.В. Катровцева, Е.В. Козловский. *Корд. химия*, 2008, **34**, 97-100

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФТАЛОЦИАНИНОВ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ ДИХЛОРИДОВ С ПЕЛАРГОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Черний В.Я., Третьякова И.Н., Бонь В.В., Волков С.В.

*Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев, Украина  
v.chernii@gmail.com*

Ранее мы сообщали о синтезе фталоцианиновых комплексов циркония и гафния с различными внеплоскостными карбоксильными лигандами [1]. В данной работе представлен синтез фталоцианиновых комплексов циркония и гафния с пеларгоновой кислотой. Полученные комплексы были охарактеризованы элементным анализом, MALDI-TOF-MS и спектроскопическими методами.

Данные ПМР и элементного анализа подтверждают, что два органических лиганда координированы к центральному атому макроцикла.

РСА исследования полученных комплексов показали, что биспеларгонатофталоцианинат циркония существует в виде димера, в котором карбоксильные группы являются мостиковыми между двумя атомами циркония (Рис. 1, А). Атомы Zr существуют в координационном окружении квадратной антипризмы, которая содержит 4 атома азота фталоцианинового макроцикла и 4 атома кислорода карбоксильной группы пеларгоновой кислоты. Расстояние Zr-Zr в молекуле 4.4562(6) Å, что немного меньше двух Ван-дер-Ваальсовых радиусов Zr (4.72 Å).

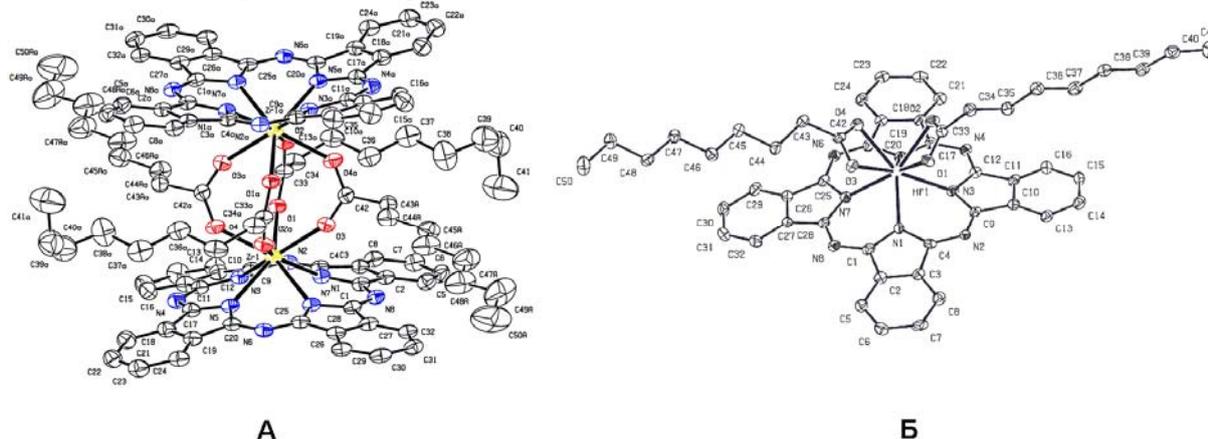


Рис. 1. Структура биспеларгонатофталоцианинатов циркония (А) и гафния (Б) по данным РСА.

Биспеларгонатофталоцианинат гафния по данным РСА существует в виде мономера, в котором с центральным атомом металла связано два пеларгонат-аниона (Рис. 1, Б).

I. Tretyakova, V. Chernii, L. Tomachynski, S. Volkov. *Dyes and Pigments*, 2007, **75**, 67-72.

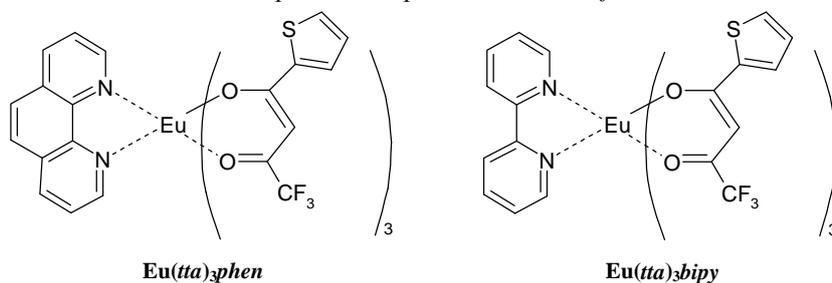
## НЕЭМПИРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОСФОРЕСЦЕНТНЫХ ИЗЛУЧАТЕЛЕЙ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ УСТРОЙСТВ НА ОСНОВЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

Фрейдзон А.Я.<sup>1</sup>, Щербинин А.В.<sup>2</sup>, Багатурьянц А.А.<sup>1</sup>, Алфимов М.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Центр фотохимии РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет  
sanya@photonics.ru

Разработан неэмпирический подход для расчета низколежащих возбужденных состояний комплексов  $Ln^{3+}$  с органическими лигандами. Энергии основного и возбужденных состояний рассчитываются с помощью метода XMCQDPT2/CASSCF; 4f электроны центрального иона включены в остоу, и их влияние описывается с помощью скалярных квазирелятивистских 4f-остовных псевдопотенциалов.



Геометрии комплексов в основном и триплетных возбужденных состояниях полностью оптимизированы на уровне CASSCF. Обнаружено, что соответствующие возбужденные состояния носят внутрелигандный характер, т.е. локализованы на одном из лигандов.

Эффективность переноса энергии с лиганда на лантанид оценивалась на основе относительных энергий этих локализованных на лигандах триплетных состояний и излучающих уровней иона  $Ln^{3+}$ . Показано, что релаксация комплекса в возбужденном состоянии главным образом заключается в релаксации возбужденного лиганда, и ее необходимо учитывать для правильного описания переноса энергии в комплексе.

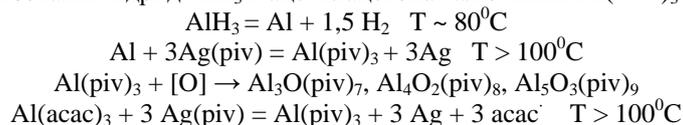
Показано, что с помощью предложенного подхода можно предсказывать эффективность антенных лигандов, используемых для фосфоресцентных излучателей в органических светоизлучающих устройствах. Таким образом, методика позволяет подбирать оптимальные антенные лиганды *in silico* на основании теоретических расчетов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Российской академии наук.*

### ГЕТЕРОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПИВАЛАТА И ОКСОПИВАЛАТОВ АЛЮМИНИЯ

Камкин Н.Н.<sup>1</sup>, Алиханян А.С.<sup>2</sup>, Ярышев Н.Г.<sup>1</sup>, Малкерова И.П.<sup>2</sup>, Дементьев А.И.<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>ГОУ ВПО “Московский педагогический государственный университет”, Москва, Россия  
<sup>2</sup>Учреждение Российской Академии Наук Институт общей и неорганической химии  
 им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия  
 nik.kamkin@gmail.com

Данная работа посвящена синтезу и исследованию термодинамических характеристик пивалата алюминия  $\text{Al}(\text{piv})_3$  и оксопивалатов алюминия  $\text{AlO}(\text{piv})$ ,  $\text{Al}_3\text{O}(\text{piv})_7$ ,  $\text{Al}_4\text{O}_2(\text{piv})_8$ ,  $\text{Al}_5\text{O}_3(\text{piv})_9$ . Синтез перечисленных соединений был осуществлен по предложенной нами методике, основанной на использовании гетерофазных реакций. Суть метода заключается в совместной сублимации пивалата серебра с металлом или каким-либо соединением металла, комплекс которого необходимо получить. Необходимым условием протекания реакции карбоксилирования металлов при относительно низких температурах ( $T < 500 \text{ K}$ ) является более высокое значение энергии связи  $\text{M} - \text{piv}$  по сравнению с энергией  $\text{Ag} - \text{piv}$ . При карбоксилировании химических соединений  $\text{MX}$  добавляется еще одно условие – энергия связи  $\text{M} - \text{piv}$  должна быть заметно выше энергии  $\text{M} - \text{X}$ . При синтезе вышеперечисленных соединений были использованы гидрид  $\text{AlH}_3$  и ацетилацетонат алюминия  $\text{Al}(\text{acac})_3$



Синтез и пересублимация комплексов алюминия выполнялись в вакууме при остаточном давлении  $\sim 1 \cdot 10^{-2}$  мм рт.ст. При использовании ацетилацетоната алюминия выход продуктов на порядок ниже, чем при использовании гидрида алюминия, но в этом случае в продуктах реакции практически полностью отсутствуют оксопивалаты алюминия. Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом состава газовой фазы исследованы процессы парообразования комплексов алюминия. Определены абсолютные величины парциальных давлений, энтальпии сублимации и характер парообразования пивалата и оксопивалатов алюминия. Показано, что оксопивалаты алюминия могут быть рассмотрены в рамках двухкомпонентной системы  $\text{Al}(\text{piv})_3 - \text{AlO}(\text{piv})$  как соединения 2:1 [ $\text{Al}_3\text{O}(\text{piv})_7$ ], 2:2 [ $\text{Al}_4\text{O}_2(\text{piv})_8$ ] и 2:3 [ $\text{Al}_5\text{O}_3(\text{piv})_9$ ].

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БИЯДЕРНОГО И ГЕТЕРОЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСОВ ПИВАЛАТА ТЕРБИЯ $\text{Tb}_2(\text{Piv})_6$ и $\text{TbEu}(\text{Piv})_6$ .

Малкерова И.П., Алиханян А.С., Доброхотова Ж.В., Фомина И.Г.  
 Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
 РАН (ИОНХ РАН), Москва, Россия  
 IMalkerova@gmail.com

Халькогенидные стеклообразные проводники (ХСП), модифицированные редкоземельными элементами (РЗЭ) в виде планарных тонкопленочных структур, имеют практическое применение в устройствах фотоники и оптоэлектроники. Один из подходов для получения таких материалов основан на термическом осаждении тонких пленок из газовой фазы в вакууме с использованием летучих молекулярных комплексных соединений РЗЭ, в частности, пивалатов (триметилацетатов) металлов. В этом случае состав и качество осаждаемых пленок, а, следовательно, и их свойства зависят от особенностей процесса парообразования соединений и состава газовой фазы. В представленной работе приведены результаты исследования процессов парообразования би- и гетероядерного пивалатных комплексов тербия  $\text{Tb}_2(\text{Piv})_6$  и  $\text{TbEu}(\text{Piv})_6$  эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом состава газовой фазы в интервале температур 530-645 К. Установлено, что пивалат тербия сублимируется конгруэнтно и насыщенный пар над ним состоит практически из димерных  $\text{Tb}_2(\text{Piv})_6$  и незначительного количества тетрамерных  $\text{Tb}_4(\text{Piv})_{12}$  молекул. Процесс парообразования гетероядерного

комплекса на основе пивалатов тербия и европия сопровождается частичным термическим разложением. В газовой фазе присутствуют димерные молекулы  $Tb_2(Piv)_6$ ,  $Eu_2(Piv)_6$  и смешанное соединение  $TbEu(Piv)_6$ . На основании полученных данных рассчитаны абсолютные величины парциальных давлений и стандартные энтальпии сублимации, диссоциации компонентов насыщенного пара. Показана принципиальная возможность модифицирования ХСП исследованными комплексами.

### CRYSTAL STRUCTURES AND LUMINESCENCE OF NEW 0D AND 1D CADMIUM(II) DIOXIMES

Coropceanu E.B.<sup>1</sup>, Croitor L.<sup>2</sup>, Siminel A.V.<sup>2</sup>, Chisca D.<sup>1</sup>, Fonari M.S.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Chemistry, Academy of Sciences of R. Moldova, Academy str., 3, MD2028, Chisinau, Moldova;*

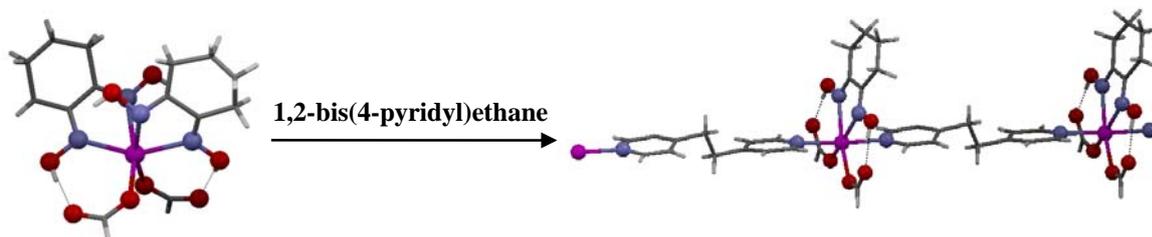
*E-mail: ecoropceanu@yahoo.com*

<sup>2</sup>*Institute of Applied Physics, Academy of Sciences of R. Moldova, Academy str., 5, MD2028, Chisinau, Moldova;*

*Tel.: + 373 22 738154; fax: 373 22 725887;*

*E-mail: croitor.lilia@gmail.com*

Nowadays the interest in Cd(II) coordination compounds comes from their diverse applications especially in photochemistry due to their luminescent coordination complexes in the forms of monomeric, multinuclear, and polymeric species. The  $d^{10}$  configuration of the Cd(II) cation allows for coordination geometries from tetrahedral through trigonal-bipyramidal and square-pyramidal to octahedral ones. Being soft and borderline acids according to Pearson classification [1], Cd(II) cations are able to coordinate simultaneously in solution to both hard oxygen-containing and soft nitrogen-containing organic bases. We used the 1,2-cyclohexanedionedioxime ( $NioxH_2$ ) and cadmium formate for the fabrication of 0D coordination monomer  $Cd(NioxH_2)_2(HCOO)_2$  (**1**). Adding the 1,2-bis(4-pyridyl)ethane (bpe) in the same synthetic conditions we obtained a 1D polymer  $[Cd(HCOO)_2(NioxH_2)bpe]$  (**2**), where the bpe ligand substituted one  $NioxH_2$  molecule and placed in the equatorial plane, thus it bears a linker function between two robust bulky Cd(II)-dioxime units. Compound **1** crystallizes in the monoclinic space group  $Cc$  with  $a = 21.529(2)$ ,  $b = 8.258(3)$ ,  $c = 13.430(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 128.011(1)^\circ$  and  $Z = 4$ . Compound **2** crystallizes in the triclinic space group  $P-1$  with  $a = 13.849(1)$ ,  $b = 13.980(1)$ ,  $c = 15.385(1) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 91.493(6)$ ,  $\beta = 110.928(7)$ ,  $\gamma = 109.633(7)^\circ$  and  $Z = 2$ .



The X-ray study of compound **1** (left) shows six-coordinate geometry at the cadmium center. Metal environment consists from four nitrogen atoms of two  $NioxH_2$  molecules and two oxygen atoms of two monodentate formate anions. In the 1D polymer **2** (right) the Cd(II) cation is also hexacoordinated in the  $N_4O_2$ -environment. Its basal plane is defined by a bidentate  $NioxH_2$  molecule and two monodentate formate anions, and the bidentate bpe ligands occupy the apical sites, bpe being coordinated to a symmetry-related metal atom in a bridge function and provides Cd...Cd separation of 13.85 Å. Both compounds demonstrate luminescent properties.

*Acknowledgements: This work was supported by the 10.819.05.03F project*

1. D.F. Shriver, P.W. Atkins, Inorganic Chemistry, third ed., Oxford University Press; Oxford, 1999.

### СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА БИС-ДИМЕТИЛГЛИОКСИМАТА Со(III) С 4-ПИРИДИНАЛДОКСИМОМ

Коропчану Э.<sup>1</sup>, Боурош П.Н.<sup>2</sup>, Болдишор А.<sup>1</sup>, Рижа А.<sup>1</sup>, Болд В.<sup>1</sup>, Кишка Д.<sup>1</sup>, Булхак И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии АНМ, Кишинэу, Р. Молдова*

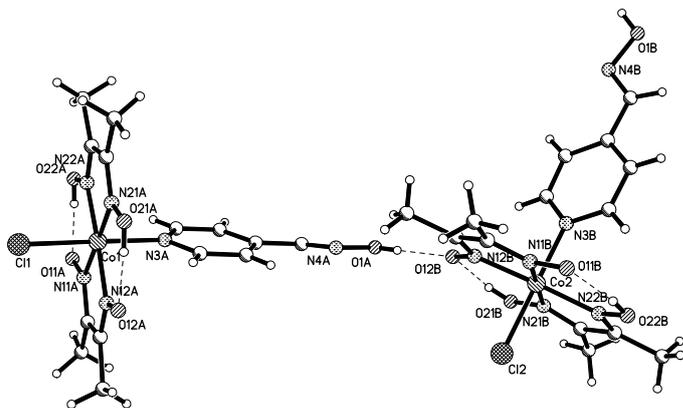
<sup>2</sup>*Институт прикладной физики АНМ, Кишинэу, Р. Молдова*

*ecoropceanu@yahoo.com*

Путем целенаправленного синтеза, при взаимодействии строительного блока  $[Co(DH)_2Cl(H_2O)]$  (DH – моноанион диметилглиоксима) с 4-пиридинальдоксимом (4-ПуАО), был получен комплекс  $[Co(DH)_2Cl(4-ПуАО)]$ . В ИК спектре комплекса в области  $1756 \text{ см}^{-1}$  наблюдается слабая полоса характерная водородной связи  $O-H \cdots O$  между остатками диметилглиоксима. Другие колебательные частоты группировки  $Co(DH)_2$ , такие как  $\nu(C=N) = 1563$ ,  $\nu(NO) = 1238$  и  $1092$ ,  $\gamma(OH) = 987$ ,  $\delta(C=N-O) = 744$ ,  $\nu(Co-N) = 514$  и  $434 \text{ см}^{-1}$  находятся в тех же пределах, что и для других *транс*-диметилглиоксиматных

комплексов кобальта(III). Наличие молекул 4-пиридинальдоксида подтверждается колебаниями кольца при  $1614\text{ см}^{-1}$ .

Монокристаллы пригодные для исследования методом рентгеноструктурного анализа получены в среде  $\text{CH}_3\text{OH}:\text{DMF}$ . В результате определена молекулярная и кристаллическая структура соединения. Кристаллы принадлежат моноклинной сингонии:  $a=12.7593(8)\text{ \AA}$ ,  $b=29.7163(17)\text{ \AA}$ ,  $c=10.7238(6)\text{ \AA}$ ,  $\beta=103.413(6)^\circ$ , простр. гр.  $P2_1/c$ ,  $Z=4$  состава  $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{Co}_2\text{N}_{12}\text{O}_{12}$ ,  $R=0.0561$  для 4057 рефлексов с  $I>2\sigma(I)$ . В независимой части элементарной ячейки находятся два нейтральных кристаллографически независимых комплекса  $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Cl}(4\text{-PyAO})]$  и две молекулы воды. Комплексы кобальта имеют одинаковое октаэдрическое строение. Экваториальная плоскость комплексов образована двумя монодепротонированными диметилглиоксимами, объединенными двумя внутримолекулярными



Образование димера посредством H-связи между лигандами 4-ПуАО и ДН комплексов А и В

водородными связями  $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ , расстояния  $\text{O}\cdots\text{O}$  2.490, 2.468, 2.543 и 2.499  $\text{ \AA}$ . На аксиальных координатах расположены нейтральные молекулы 4-ПуАО и анионы  $\text{Cl}^-$ . В результате координационный узел центральных атомов металла  $\text{N}_5\text{Cl}$ . Межатомные расстояния  $\text{Co-N}$  и  $\text{Co-Cl}$  равны 1.880(4), 1.888(4), 1.890(4), 1.911(4), 1.966(3) и 2.232(1)  $\text{ \AA}$  в комплексе А и 1.888(4), 1.901(3), 1.904(4), 1.904(3), 1.971(3) и 2.236(1)  $\text{ \AA}$  в комплексе В. В кристалле эти два комплекса связаны между собой сильной водородной связью  $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ , расстояние  $\text{O}\cdots\text{O}$  2.657  $\text{ \AA}$ , где в качестве донора протона выступает оксимная группа координированной молекулы 4-ПуАО комплекса А, а акцептора – атом

кислорода оксимной группы лиганда ДН комплекса В. Эти димерные фрагменты структуры связаны между собой через ассоциат из двух молекул воды.

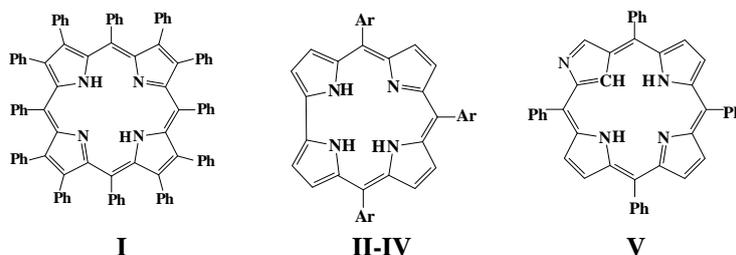
Авторы благодарят проект 10.819.05.03F за финансовую поддержку

## СВОЙСТВА Н-АССОЦИАТОВ АНАЛОГОВ ПОРФИРИНОВ С ЭЛЕКТРОНОДОНОРАМИ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Березин Д.Б.<sup>1</sup>, Каримов Д.Р.<sup>1</sup>, Баранников В.П.<sup>2</sup>

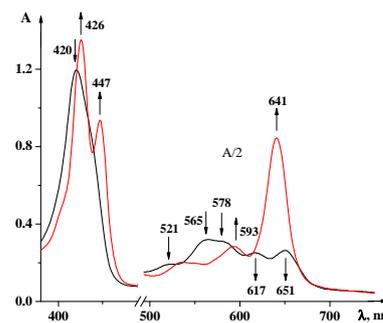
<sup>1</sup>Научно-исследовательский институт макрогетероциклов  
Ивановского государственного химико-технологического университета,  
<sup>2</sup>Институт химии растворов РАН, Иваново, e-mail: berezin@isuct.ru

Некоторые порфирины и их аналоги ( $\text{H}_2\text{P}$ ), среди которых порфиразины, мультизамещенные  $\text{H}_2\text{P}$  (I), короли (II-IV), инвертированные аналоги  $\text{H}_2\text{P}$  (V), образуют с электронодонорными растворителями (Solv) слабосвязанные Н-ассоциаты с неполным переносом протона состава  $1\div 2$   $[\text{Solv}^{-\text{Д}}\cdots\text{H}^{+\text{Д}}\cdots\text{P}^{\text{Д}}\cdots\text{H}^{+\text{Д}}\cdots\text{Solv}^{-\text{Д}}]$  или  $1\div 1$   $[\text{HP}^{\text{Д}}\cdots\text{H}^{+\text{Д}}\cdots\text{Solv}^{-\text{Д}}]$  в растворе {ЭСР (рис.),  $^1\text{H}$  ЯМР} и твердой фазе [1 - 3]. Образование Н-ассоциатов в растворе фиксируется также в кинетике реакции комплексообразования  $\text{H}_2\text{P}$



с солями d-металлов [2]. Термодинамическая устойчивость Н-ассоциатов в растворе, а также состав молекулярных комплексов может быть охарактеризован спектрофотометрически. Однако термоустойчивость Н-ассоциатов в твердой фазе, а также их состав и энергетика взаимодействия  $\text{H}_2\text{P}$  и Solv недостаточно изучены [2].

Нами проведено термогравиметрическое исследование Н-ассоциатов додекафенилпорфина (I), мезо-трифенилкоррола (II) и его *n*-нитрофенил- (III) и *n*-метоксифенил- (IV) производных, а также 2-аза-21-карба-тетрафенилпорфина (V) с электронодонорами (DMF, DEA) в атмосфере аргона. В случае соед. I-IV соотношение  $H_2P \div Solv$  составляет 1÷1 и только у соед. V состав Н-ассоциата равен 1÷2. Образование Н-ассоциативной формы лиганда V связано с его таутомеризацией в электронодонорных средах [4]. Испарение молекулы Solv из Н-ассоциата с соед. I-V протекает в интервале температур 80÷190°C. Величины энтальпий испарения растворителя ( $D_{vap}H$ ), характеризующие прочность его связывания в Н-ассоциат, варьируются в пределах от 20 до 114 кДж/моль в зависимости от типа связывания молекулы Solv и характера функционального замещения в макроцикле, а также от свойств органического основания.



**Рисунок.** Спектральные изменения при образовании Н-ассоциата соед. II в среде  $C_{12}H_{12} \div DMF$ .

1. О.А. Петров. *Координац. химия*, 2001, **27**, 449-457.
2. D.V. Berezin, D.R. Karimov. *Macroheterocycles*, 2009, **2**, 42-51.
3. Д.Б. Березин, Д.Р. Каримов, В.П. Баранников, А.С. Семейкин. *Журн. физич. химии*, (в печати).
4. Д.Б. Березин, И.А. Мальцев, А.С. Семейкин, В.Л. Болотин. *Журн. физич. химии*, 2005, **79**, 2220-2226.

## НЕСОЛЬВАТИРОВАННЫЙ ГИДРИД АЛЮМИНИЯ $(AlH_3)_x$ . СИНТЕЗ И ХИМИЯ

Чекулаева Л.А., Гавриленко В.В., Захаркин Л.И.

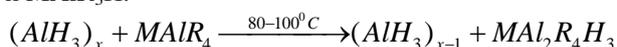
*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, РАН, Москва, Россия,  
e-mail: chek-lyubov@yandex.ru*

В ряду гидридных соединений элементов III–A группы количество структурных типов резко сокращается при переходе от В к Al, Ga, In и Tl. Это обусловлено тем, что бор способен образовывать прочные двухцентровые В-В и трёхцентровые двухэлектронные В-В-В связи, замыкающиеся в кластерные объёмные структуры, обрамлённые концевыми и мостиковыми атомами водорода. Хотя в гипотетическом  $H_2Al-AlH_2$  связи Al-H и Al-Al достаточно прочны, но разрыв их на  $H_2$  и  $Al_{мет.}$  энергетически более выгоден в связи с высокой энтальпией образования молекулы  $H_2$  (104 ккал) и высокой теплотой атомизации Al.<sup>[1]</sup>

Несольватированный гидрид алюминия (ГА) привлекал исследователей как ключевое соединение в классе гидридных соединений алюминия, т.к. все прочие комплексы можно рассматривать в качестве его производных. Работы по синтезу несольватированного гидрида алюминия стимулировались разработчиками твёрдых ракетных топлив в качестве потенциального ракетного горючего в твёрдотопливных системах с высоким удельным импульсом.<sup>[2]</sup>

Установлено, что ГА может быть успешно получен на основе синтеза растворов  $AlH_3$  по реакции  $LiAlH_4$  или  $NaAlH_4$  в эфирах с  $AlCl_3$  с высокой степенью чистоты и кристаллизации ГА из смесей эфир-ароматический углеводород ( $C_6H_6$ ,  $C_6H_5CH_3$ ) или из  $Vu_2O$  в присутствии избытка  $LiAlH_4$ . Небольшие примеси соединений переходных металлов, особенно Ti, приводят к необратимому разложению ГА на Al и  $H_2$ . При соблюдении «стерильных» условий несольватированный ГА кристаллизуется в виде хорошо оформленных кристаллов при постепенной отгонке растворителя (эфир-толуол) до 80-100°C. Избыточный  $LiAlH_4$  удаляется на фильтре промывкой эфиром. Получается продукт 95-98 % - чистоты. Дополнительная очистка осуществляется водно-кислотной обработкой сырья ГА по схеме: р-р HCl → спирт → эфир → сушка в вакууме. Продукт 98-99 % - чистоты, устойчив на воздухе. В зависимости от условий синтеза и выделения ГА были выделены 7 его кристаллических модификаций (фаз) наиболее плотными и стабильными из них являются кубическая (из  $Vu_2O$ ) и гексагональная ( $Et_2O$  – толуол). Их плотность 1,47 ÷ 1,48 г/см<sup>3</sup>. Другие фазы ГА менее плотны. Каждая фаза ГА характеризуется своим ИК-спектром. Поглощение наблюдается в области 1433-1463 см<sup>-1</sup>.

Химия несольватированного ГА практически не изучена. В результате систематических исследований реакций  $(AlH_3)_x$  с гидридами щелочных и щелочноземельных металлов, а также щелочными металлами (М) в эфирных средах с применением механо-химической активации были получены с высоким выходом следующие комплексы:  $LiAlH_4$  (эф),  $NaAlH_4$  (ТГФ),  $KAlH_4$  (ДГ),  $RbAlH_4$  (ДГ),  $CsAlH_4$  (ДГ),  $Sr_3(AlH_6)_2$ ,  $M_3AlH_6$ . Эти данные говорят о большой лабильности систем  $(AlH_3)_x - MH(MH_2)$  и  $(AlH_3)_x - M$  и перспективности их использования в синтезе и катализе. Интересной и важной реакцией, приводящей к деструкции кристаллической решётки  $(AlH_3)_x$  явилось взаимодействие его с ate-комплексами типа  $MAIR_4$  и  $MAIR_3H$ .



$MAI_2R_4N_3$  растворимы в углеводородах и легко реагируют с  $\alpha$ -олефинами, образуя  $AlR_3$ , с регенерацией  $MAIR_4$  (катализатор), который снова вступает в процесс. Таким образом  $(AlH_3)_x$  легко превращается в  $AlR_3$  в мягких условиях (60–100 °C) без образования побочных продуктов.<sup>[3]</sup>

Реакция  $MAIH_4$  с  $(AlH_3)_x$  в диглиме или ТГФ сопровождается большим тепловым эффектом и приводит к образованию гептагидридодиалюминатов типа  $Don \rightarrow MAI_2H_7$ , которые можно рассматривать в качестве новых восстановительных агентов.

1. В.В. Гавриленко, Л.А. Чекулаева, Л.И. Захаркин, «Получение алкилгидридных комплексов Al, содержащих Al – Al связи». ЖОХ, 1983, **53**, в. 2, 481-482.
2. С. Сарнер, Химия ракетных топлив, «Мир», Москва, 1969.
3. В.В. Гавриленко, Изв. АН, Сер. хим., 2003, №1, 158-159.

### КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ДИ-АКВА-БИС 5-НИТРО, 2-АЦЕТАМИДОБЕНЗОАТО КАДМИЯ(II) ДИГИДРАТ

Мовсумов Э.М.<sup>1</sup>, Рзаева М.Ф.<sup>2</sup>, Юсифов В.И.<sup>1</sup>, Аскеров Р.К.<sup>2</sup>, Сергиенко В.С.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Азербайджанский государственный аграрный университет, Гянджа, Азербайджан  
Elman1@mail.ru

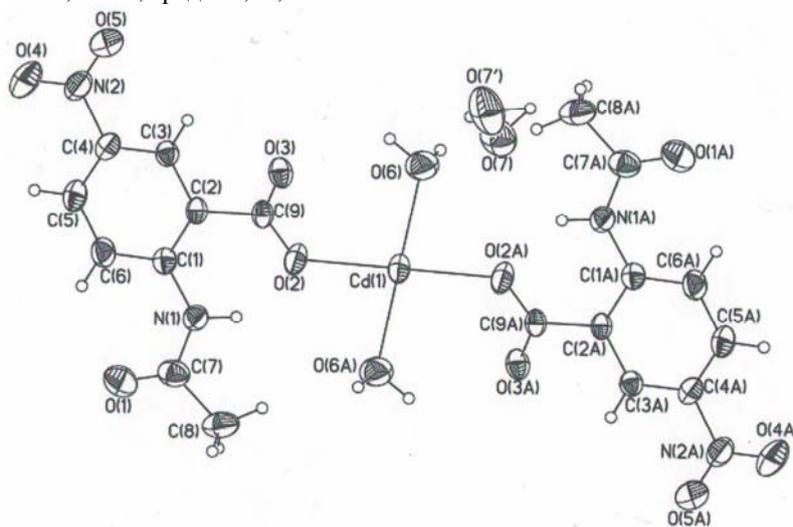
<sup>2</sup>Гянджинский государственный университет, Гянджа, Азербайджан

<sup>3</sup>ИОНХ РАН, Москва, Россия

Монокристаллы в составе  $[(5-NO_2, 2-CH_3CONH-C_6H_4COO)_2 \cdot Cd \cdot 2H_2O] \cdot 2H_2O$  синтезированы с помощью сульфата кадмия  $CdSO_4 \cdot 7H_2O$  и 5-нитро, 2-ацетамидобензоата натрия. Растворы исходных соединений (60–70 °C) стехиометрически смешивались и оставлены в комнатной температуре. Через 3–4 дня выпадали игольчатые кристаллы кремового цвета.

Рентгенографический эксперимент проведен на автоматическом дифрактометре Bruker APEX CCD. Кристаллы моноклинные:  $a=4,647(3)$ ,  $b=16,868(2)$ ,  $c=15,5919(2)$  Å;  $\beta=97,01(10)$ ,  $V=1213,18(13)$  Å<sup>3</sup>,  $Z=2$ ,  $d_{\text{выч.}}=1,727$  г/см<sup>3</sup>, Пр.гр. P21/n,  $R=0,0302$

Интенсивности 2888 независимых отражений измерены на кристалле размером 0,3x0,2x0,1 мм<sup>3</sup>,  $MoK\alpha$ -излучение,  $\lambda=0,71073$  Å,  $\theta_{\text{max}}$ , град=28,40,  $T=296$  K



Как видно из рисунка центральный атом Cd(II) координируется двумя атомами кислорода двух монодентатных лигандов и двумя атомами кислорода молекулы воды.

Некоординированные две молекулы воды с помощью водородных связей сшивают мономерные молекулы комплекса, образуя полимера.

Основные межатомные расстояния  $d$ , Å и углы в град.  $\omega$

Расстояние	$d$ , Å	Углы	$\omega$ , град.
Cd(1) – O(2)	2,2421(14)	O(2) – Cd(1) – O(2A)	180,000(1)
Cd(1) – O(6)	2,2883(17)	O(2) – Cd(1) – O(6)	97,88(6)
Cd(1) – O(6A)	2,2883(17)	O(6) – Cd(1) – O(2A)	82,12(6)
C(2A) – O(2A)	1,266(2)	C(1) – C(2) – C(9)	124,32(17)
C(9A) – O(3A)	1,244(2)	N(1) – C(1) – C(2)	118,30(17)
C(4) – N(2)	1,462(3)	C(4) – N(2) – O(5)	122,9(2)
C(1) – N(1)	1,394(3)	C(7) – N(1) – C(1)	129,18(19)

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА  
(ПИРАЗИНО-N, N<sup>1</sup>) (ОКТААЦЕТАТО-O, O<sup>1</sup>) Au(III)**

Мовсумов Э.М.<sup>1</sup>, Мамедова А.Т.<sup>2</sup>, Юсифов В.И.<sup>1</sup>, Гулиева Н.Н.<sup>1</sup>

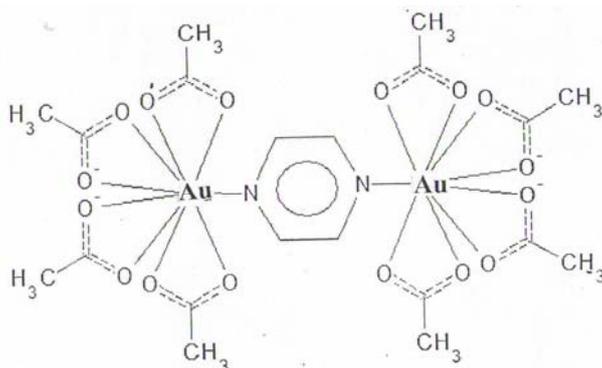
<sup>1</sup>Азербайджанский государственный аграрный университет, Гянджа, Азербайджан, *Elman1@mail.ru*

<sup>2</sup>Гянджинский государственный университет, Гянджа, Азербайджан

Новый аддукт в составе  $-(\text{CH}_3\text{COO})_8\text{Au}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$  – синтезирован с помощью ацетата золота(III) и водно – пиразиного раствора. Раствор фильтровали и через несколько дней выпадали золотистые пластинчатые монокристаллы, устойчивые в комнатной температуре.

Рентгенографический эксперимент проведен на автоматическом дифрактометре Bruker APEX CCD. Кристаллы триклинные :  $a=13,918(5)$ ,  $b=8,689(3)$ ,  $c=11,368(3)\text{\AA}$ ,  $\alpha=107,541(3)$ ,  $\beta=87,078(3)^\circ$ ,  $\gamma=103,641(2)$ ,  $V=1216,24\text{\AA}^3$ ,  $Z=4$ , Пр.гр. P1,  $R=0,0346$

Интенсивности 2685 независимых отражений измерены, на кристалле размером  $0,12 \times 0,16 \times 0,24 \text{ мм}^3$ , МоК $\alpha$ -излучение,  $\lambda=0,71073\text{\AA}$ ,  $\theta=9,85\text{--}22,12^\circ$ ,  $\mu=10,73\text{мм}^{-1}$



Как видно из рисунка каждый атом золота координируется восемью атомами кислорода карбоксильной группы по хелатному типу и с помощью двумя донорными атомами азота молекулы пиразина образуется centrosymmetric димер.

Основные межатомные расстояния  $d$ ,  $\text{\AA}$  и углы  $\omega$  град.

Расстояние	$d$	Углы	$\omega$
Au – O1	2,518(5)	O – Au – O	123,6(3)
Au – O2	2,446(3)	O – Au – N	86,4(2)
C – O1	1,282(2)	CH <sub>3</sub> – O – Au	76,4(2)
C – O2	1,274(2)	C – N – C	91,(3)
CH <sub>3</sub> – C	1,443(2)		
Au – N	2,356(3)		
C – N	1,418(3)		

**DEPENDENCE OF ENTHALPY OF L-PHENYLALANINE DISSOLUTION FROM THE  
COMPOSITION OF THE WATER-ALCOHOL SOLVENTS AT 298.15 K**

Smirnov V.I., Badelin V.G.

*Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia.*

*vis@isc-ras.ru*

It is known that alcohols are widely used in the processes of protein denaturation and the amino acids, and small peptides and their derivatives are the basic building blocks of proteins. Therefore, many researches are devoted to the study of interactions of amino acids and peptides with the components of (water + alcohol) mixture in order to improve the knowledge of the mechanism of protein denaturation. We have also recently studied the interactions between molecules of glycine, *DL*- $\alpha$ -alanine, *L*-threonine, *L*-(*D*)-valine and *L*-methionine and the alcohol those. In present work have been measured calorimetrically the enthalpies of dissolution of *L*-phenylalanine in aqueous solutions of methanol, ethanol, 1-propanol and 2-propanol with a mole-fraction content of alcohol from  $x_2 = (0 \text{ to } 0.4)$  at  $T = 298.15 \text{ K}$ . The experimental results have been used to calculate the enthalpies of transfer of *L*-phenylalanine from water to these solutions and the enthalpy coefficients of pair-wise interactions ( $h_{xy}$ ) between *L*-phenylalanine and alcohol molecules in water,

according to the McMillan-Mayer's model. The coefficients have been found to be positive and increasing in the methanol < ethanol < 1-propanol < 2-propanol series. Relative analysis of thermodynamic characteristics of *L*-phenylalanine dissolution with similar characteristics of glycine, *L*-alanine, *L*-threonine, *L*-methionine and *L*-valine in the studied water+alcohol mixtures were carried out. It is shown, that the enthalpic characteristics of *L*-phenylalanine depends on composition of mixed solvent, and from alcohol structure. It is determined that the dependence of  $h_{xy}$  for *L*-phenylalanine – alcohol interactions against  $h_{A+W}$  for alcohol – water those is linear. This linearity is also characteristic for similar dependences relating to Gly, Ala, Thr, Me and Val. It is shown, that the nature of the functional group is an important factor in determining the strength and cooperativity of hydrophobic or hydrophilic interactions between amino acid and alcohol molecules.

The received findings of investigation give the ability to understand, how the energy of interactions of the amino acids containing various functional substituents, with molecules of different alcohols depends on the composition of the water-alcohol mixtures.

*This work is executed at financial support by the Russian Foundation for Basic Researches (Grant № 11-03-00013-a).*

## ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТРИГЛИЦИНА С КОМПОНЕНТАМИ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ ПРИ 298,15K

Смирнов В.И., Баделин В.Г.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия.

vis@isc-ras.ru

Органические растворители - важные органические соединения, широко применяемые в различных областях медицины, фармакологии и химии биополимеров. Они могут существенно влиять на растворимость и денатурацию белков, на действия ферментов. Эти процессы в большой степени зависят от взаимодействий между компонентами раствора, и особенно от сольватации молекул пептида. В представленной работе анализируются межмолекулярные взаимодействия в тройных системах триглицин + органический растворитель + вода на основе данных калориметрии. В качестве со-растворителя выбраны следующие растворители: ацетонитрил, формаид, *N*-метилформаид, *N,N*-диметилформаид, диметилсульфоксид, этанол, *n*-пропанол и изо-пропанол. Определены стандартные энтальпии растворения триглицина (GlyGlyGly) в смесях вода+органический растворитель. На основании полученных данных рассчитаны энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий ( $h_{xy}$ ), которые характеризуют межчастичные взаимодействия в исследованных системах. Ранее мы установили, что парные взаимодействия аминокислот или пептидов с молекулами органических растворителей зависят от свойств этих растворителей и могут быть количественно выражены в форме модифицированного уравнения Камлета-Тафта:

$$h_{xy} = A_0 + A_1 \left( \frac{\delta^2}{1000} \right)_1 \left( \frac{V_2}{100} \right) + A_2 (\pi_1^* \pi_2^*) + A_3 (\alpha_1 \beta_2) + A_4 (\beta_1 \alpha_2)$$

где  $\pi_1^*, \pi_2^*$  - параметры полярности/поляризуемости  $H_2O$  и органического растворителя, соответственно;  $\alpha_1, \alpha_2$  - параметры электрофильности, а  $\beta_1, \beta_2$  - параметры основности растворителей;  $\delta^2$  параметр растворимости;  $V_2$  - мольный объем органического растворителя.

В результате расчётов получено следующее уравнение:

$$h_{xy} = 246.87 + 129.98 \left( \frac{\delta^2}{1000} \right)_1 \left( \frac{V_2}{100} \right) - 1195.29 (\pi_1^* \pi_2^*) - 2943.27 (\alpha_1 \beta_2) + 1155.56 (\beta_1 \alpha_2)$$

$$R = 0,985, n = 8, t_{\alpha} = 75, 87$$

Из уравнения следует, что увеличение полярности, поляризуемости и электрофильности органического растворителя усиливает их взаимодействие с молекулами GlyGlyGly. С другой стороны, увеличение мольного объема и основности органического растворителя ослабляет парные взаимодействия. Сравнивая параметры полученного уравнения с подобными параметрами в уравнениях для глицина и диглицина, можно отметить следующее: все переменные в этих уравнениях совпадают по знаку. Это означает, что межмолекулярные взаимодействия аминокислотной кислоты и ее олигомеров с одноимёнными органическими растворителями носят аналогичный характер. То есть, основной вклад в укрепление межмолекулярных взаимодействий аминокислотной кислоты и ее олигомеров с молекулами органических растворителей, вносит полярность/ поляризуемость и электрофильность органического растворителя. Однако, значения коэффициентов переменных в уравнении увеличиваются в ряду Gly < GlyGly < GlyGlyGly. Это связано с усилением специфической сольватации пептидной группы, с увеличением мольного объема молекулы пептида, а так же с усилением ее донорно-акцепторных свойств.

### КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА С 5-(4-(((4'-ГИДРОКСИ-БЕНЗО-15-КРАУН-5)-

## 5'-(ИЛ)АЗО)ФЕНИЛ)-10,15,20-ТРИФЕНИЛПОРФИРИНОМ

Аль Ансари Я.Ф.<sup>1</sup>, Тригуб А.Л.<sup>2</sup>, Зубавичус Я.В.<sup>2</sup>, Баулин В.Е.<sup>1</sup>, Цивадзе А.Ю.<sup>1</sup><sup>1</sup> Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им А.Н.Фрумкина  
РАН, Москва, Россия<sup>2</sup> РИЦ «Курчатовский институт»  
yana\_ansari@mail.ru

Порфирины, благодаря их огромному многообразию, уникальному строению и свойствам являются хорошими биолигандами. Введение в молекулы порфиринов краун-эфира еще более расширяет область их использования как лигандов. В настоящей работе приведены результаты исследования синтезированных нами комплексов Mn(III) и Fe(III) с 5-(4-(((4'-гидрокси-бензо-15-краун-5)-5'-ил)азо)фенил)-10,15,20-трифенилпорфирином (H<sub>3</sub>L). Подобные соединения способны селективно связывать ионы и молекулы, а их супрамолекулярные структуры обладают необычными электрофизическими и оптическими свойствами.

В качестве исходных соединений для синтеза комплексов использовали соли двухвалентных металлов – Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O и FeCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O. Реакции проводили в среде кипящего диметилформамида. Образование комплексов контролировали методом электронной спектроскопии поглощения. В спектрах происходит сокращение числа Q-полос и гипсохромный сдвиг полосы Soret по сравнению с безметалльным порфирином H<sub>3</sub>L. При образовании комплекса в обоих случаях происходит окисление металла кислородом воздуха до M(III) (схема 1). Металл образует дополнительную связь, расположенную в плоскости, перпендикулярной плоскости макроцикла.



Схема 1

Это подтверждено методами ЭПР и ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах, помимо полос, относящихся к колебаниям связи М–N, в коротковолновой области появляются полосы, относящиеся к колебаниям связей металл–атом аксиального лиганда. В спектре комплекса Fe(III) наблюдается полоса на 359 см<sup>-1</sup>, отвечающая валентным колебаниям связи Fe–Cl. Валентным колебаниям связи М–O в спектре комплекса Mn(OAc)HL отвечает полоса на 455 см<sup>-1</sup>.

Метод мёссбауэровской спектроскопии, примененный для комплекса железа(III), однозначно доказал степень окисления железа +3.

Комплексы рентгеноаморфны, поэтому было проведено сравнительное структурное исследование комплексов 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (H<sub>2</sub>TPP) и краун-порфирина (H<sub>3</sub>L) методами абсорбционной спектроскопии – EXAFS и XANES, которое позволило установить геометрические параметры координационного полиэдра атома металла. Определены расстояния М–N, М–С и М–атом аксиального лиганда. Полученные данные EXAFS-спектроскопии для комплексов H<sub>3</sub>L мы сравнили с рентгеноструктурными данными для аналогичных комплексов H<sub>2</sub>TPP, взятыми из Кембриджской структурной базы данных. Значения параметров оказались сходными, что говорит об идентичности строения сравниваемых соединений.

Таким образом, используя совокупность спектроскопических методов, определена координация и степень окисления металла-комплексобразователя в комплексах.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ПРОТОНИРОВАННЫХ ФОРМ  
N-АЛКИЛПРОИЗВОДНЫХ АЦЕТАМИДА

Омарова Р.А., Бошкаева А.К.

Казахский национальный медицинский университет им. С.Д. Асфендиярова, Алматы,  
Республика Казахстан, kenesh65@mail.ru

Алкилзамещенные по одному из атомов водорода в аминогруппе органического амида представляют собой особый класс амидов, для которого выявлены определенные закономерности в проявляемых ими физических, химических свойствах, связанных с изменением электронного перераспределения в их молекулах [1]. Известно, что основным результатом процессов комплексообразования и, в частности процесса протонирования, является изменение геометрической конфигурации и распределения электронной плотности в молекулах обоих участников этого процесса. Именно оно в последующем и обуславливает все физические, химические и биологически активные свойства образующихся новых

комплексных соединений. Естественно, что наиболее точными методами, позволяющими определить параметры геометрического строения, являются дифракционные методы. Однако опыт показывает, что дифракционные методы могут быть применены не ко всем соединениям, что связано, в первую очередь, с экспериментальными трудностями получения образцов в виде монокристаллов. Кроме того, экспериментальными исследованиями многочисленных амидкислот показано, что не все они являются кристаллическими соединениями и многие из них рентгеноаморфны. Поэтому для получения приближенных к экспериментальным значениям геометрических характеристик, а также установления особенностей электронного строения в настоящее время большое распространение нашли квантово-химические расчеты модельных объектов.

Исходя из этого, целью настоящего исследования явилось квантово-химическое изучение особенностей электронного строения модельных молекул N-метилацетамида, N-диметилацетамида, N-этилацетамида и их соединений с некоторыми неорганическими кислотами (фторо-, хлороводородная и серная кислоты). Для расчетов был применен полуэмпирический квантово-химический метод PM3 (параметрический метод 3) [2], входящий в пакет квантово-химических программ MORAC версии 7.

В результате проведенных исследований установлено, что процесс протонирования всех исследованных N-алкиламидов ацетамида фторо-, хлороводородной и серной кислотами приводит к увеличению асимметричности электронного перераспределения в молекуле амида, о чем свидетельствуют изменения дипольных моментов и зарядовых характеристик на атомах в их протонированных формах. Энергетические затраты на ионизацию изученных объектов при этом возрастают во всех случаях при переходе от исходного амида к его протонированным формам, о чем свидетельствуют изменения значений первых потенциалов ионизации. Процессы протонирования всех исследованных амидов, согласно разнице между энергиями высшей занятой и низшей свободной молекулярных орбиталей, являются орбитально контролируемыми реакциями.

1. Н.Н. Нурахметов. Итоги науки и техники. Серия Физическая химия, 1989, 4, 3-60.
2. М.Е. Соловьёв, М.М. Соловьёв. Компьютерная химия. М, 2005, 536 с.

### СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ТРИС(4-N,N-ДИМЕТИЛАМИНОФЕНИЛ)СУРЬМЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ

Чагарова О.В.<sup>1</sup>, Шарутин В.В.<sup>2</sup>, Шарутина О.К.<sup>2</sup>, Сенчурин В.С.<sup>2</sup>

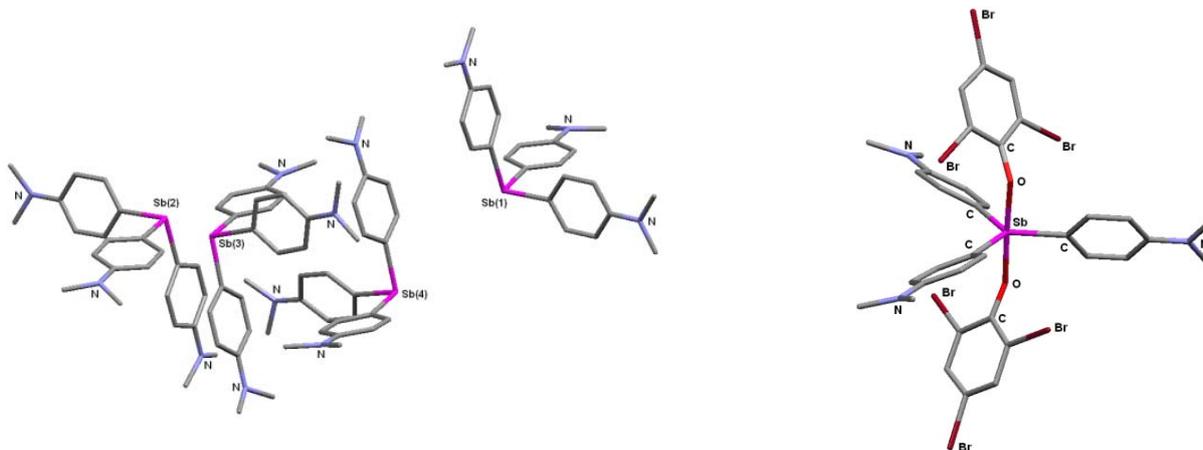
<sup>1</sup>Амурская государственная медицинская академия, Благовещенск, Россия

<sup>2</sup>Благовещенский государственный педагогический университет, Благовещенск, Россия  
olga.chagarova@mail.ru

Из 4-N,N-диметиламинофениллития и хлорида сурьмы в эфире получена трис(4-N,N-диметиламинофенил)сурьма (I).



Из данных РСА следует, что в кристалле I присутствуют четыре типа кристаллографически независимых молекул трис(4-N,N-диметиламинофенил)сурьмы, что в структурах органических соединений сурьмы никогда ранее не встречалось. Расстояния Sb-C (2.133-2.147 Å) являются рекордно короткими среди структур триарильных соединений сурьмы вследствие смещения электронной плотности с диалкиламино-групп к центральному атому металла.



В реакциях фенолов с *трис*(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмой в присутствии пероксида водорода (диэтиловый эфир) имеет место образование диароксидов *трис*(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы. Строение *бис*(2,4,6-трибромфеноксид) *трис*(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы (II) доказано методом РСА. Атом сурьмы в II имеет тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода ароксильных лигандов в аксиальных положениях. Коротких контактов с участием таких потенциальных координирующих центров как атомы азота 4-*N,N*-диметиламино-групп в кристалле не наблюдается.

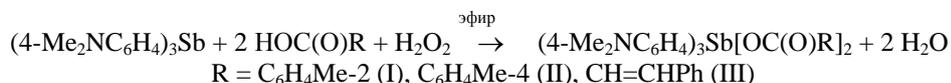
### СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ДИКАРБОКСИЛАТОВ И ДИАРОКСИДОВ *ТРИС*(4-*N,N*-ДИМЕТИЛАМИНОФЕНИЛ)СУРЬМЫ(V)

Чагарова О.В.<sup>1</sup>, Шарутин В.В.<sup>2</sup>, Шарутина О.К.<sup>2</sup>, Сенчурич В.С.<sup>2</sup>

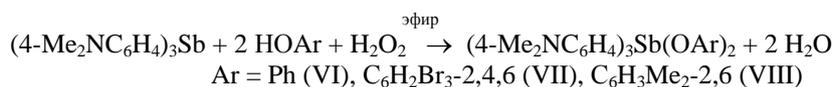
<sup>1</sup>Дальневосточный государственный аграрный университет, Благовещенск, Россия

<sup>2</sup>Благовещенский государственный педагогический университет, Благовещенск, Россия  
olga.chagarova@mail.ru

По реакции окислительного присоединения 2-метилбензойной, 4-метилбензойной и коричной кислот с *трис*(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмой в присутствии пероксида водорода получены соответствующие дикарбоксилаты *трис*(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы:



Молекула I имеет мало искаженную тригонально-бипирамидальную конфигурацию с атомами кислорода в аксиальных положениях и атомами углерода 4-*N,N*-диметиламинофенильных групп в экваториальной плоскости. Аксиальные углы OSbO составляют 175.5(3)°, углы CSbC в экваториальной плоскости равны 106.1(2)°, 107.3(2)°, 146.6(2)°. Валентные углы между аксиальными и экваториальными заместителями OSbC изменяются в интервалах 88.5(1)°-93.0(1)°. Карбоксилатные и фенильные группы остатков 2-метилбензойной кислоты не копланарны; торсионные углы OCCC составляют 13.6° и 28.5°. Плоскость одной из экваториальных арильных групп практически совпадает с плоскостью фрагмента SbC<sub>3</sub> (торсионный угол C(23)C(13)Sb(1)O(1A) равен 0.1°), а плоскости двух других Ar-групп почти перпендикулярны ей. Расстояния Sb-C составляют 2.084(4), 2.096(4), 2.105(4), расстояния Sb-O – 2.133(3), 2.142(2) Å. В молекуле I наблюдается заметное укорочение расстояний Sb···O=C до 2.841(2) и 2.855(2) Å по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов атомов сурьмы и кислорода (3.70 Å). Диароксиды *трис*(4-*N,N*-диметиламинофенил)сурьмы были синтезированы по аналогичной реакции окислительного присоединения:



Молекула VII имеет аналогичную молекуле I мало искаженную тригонально-бипирамидальную конфигурацию, в аксиальных положениях которой, располагаются атомы кислорода. Валентные углы между аксиальными и экваториальными заместителями OSbC изменяются в интервалах 89.0(2)°-92.1(2)°, расстояния Sb-C составляют 2.083(7), 2.083(7), 2.094 (10) Å, расстояния Sb-O равны 2.089(5) Å. В структурах I и VII атомы азота не участвуют в межмолекулярных H-связях N···H. В VII имеют место короткие межмолекулярные контакты C<sub>Ar</sub>···H<sub>Me</sub> 2.78 и Br···Br 3.451 Å.

### КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ Ni(II), Co(II), Cu(II) С ТИЕНИЛТРИФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНОМ И ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ

Магеррамов А.М.<sup>1</sup>, Алиева Р.А.<sup>1</sup>, Марданова В.И.<sup>1</sup>, Бахманова Ф.Н.<sup>1</sup>,

Курбанов А.В.<sup>1</sup>, Сулхнеджат Р.Н.<sup>2</sup>, Чырагов Ф.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан

<sup>2</sup>Исламский независимый университет, Тегеран, Иран

fidan\_chem@rambler.ru

В данном докладе было рассмотрено рентгенно структурным методом изучение смешаннолигандных комплексных соединений Ni(II), Co(II), Cu(II). Синтезированы новые комплексы Ni(II), Co(II), Cu(II) с тиенилтрифторацетилацетоном (tfa) и диметилсульфоксидом (DMSO). Комплексы синтезированы по известным методикам. Состав синтезированных соединений определен термогравиметрическим и элементным анализом. Исследование монокристалла проведено на автоматическом дифрактометре

## Секция 2

Bruker SMART APEX II CCD (MoK $\alpha$ -излучение,  $\lambda=0,71073$  Å, графитовый монокроматор,  $\phi$ - и  $\omega$ -сканирование).

Методом PCA установлено молекулярное и кристаллические структуры этих соединений. Основные кристаллические данные представлены в таблице.

Эмпирическая формула	Ni(Tfa) <sub>2</sub> (DMSO) <sub>2</sub>	Co(Tfa) <sub>2</sub> (DMSO) <sub>2</sub>	Cu(Tfa) <sub>2</sub> DMSO
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> -1
Параметры ячейки, Å	a=7,557(2) b=17,854(3) c=10,470(2)	a=7,590(3) b=17,996(8) c=10,440(4)	a=9,4496(5) b=10,5075(6) c=11,9160(6)
Углы, град.	$\beta = 106,412(3)$	$\beta=106,263(8)^\circ$	$\alpha=82,600(1)^\circ$ $\beta=84,116(1)^\circ$ $\gamma=77,904(1)^\circ$
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1355,1(4)	1368,9(10)	1143,77(11)
<i>Z</i>	2	2	2
$\rho_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup>	1,611	1,595	1,611

Как видно из таблицы комплексы Co(II) и Ni(II)-я изоструктурны. Координационный полиэдр атомов Co(II) и Ni(II)-я – искаженный октаэдр. Атомы O(1), O(2), O(3) и O(4) занимают экваториальные позиции (максимальное отклонение от среднеквадратичной плоскости не превышает 0,012(3) Å). Атомы кислорода молекул ДМСО занимают аксиальные позиции. Среднее расстояние Ni...O<sub>акс</sub> (2,083(2) Å) на 0,064 Å превышает среднее расстояние Ni...O<sub>эkv</sub>. Аксиальные и экваториальные расстояния Co-O колеблются в пределах от 2,116 до 2,128(2) и от 2,046 до 2,058(2) Å соответственно.

Окружение атома меди, сформировано четырьмя атомами кислорода двух бидентатно-хелатных молекул тиентрифторацетилацетона, которые образуют слегка искаженный квадрат, и атомом кислорода молекулы DMSO в аксиальной позиции. Таким образом, координационный полиэдр атома меди вытянутая квадратная пирамида (4+1). Отклонение атома меди от средней плоскости атомов O(1), O(2), O(3), O(4) (A) составляет 0,129 Å, атома O(5) от этой плоскости равно 2,399 Å. Угол между нормалью к средней плоскости A и связью Cu(1)-O(5) составляет 3°.

### СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ КАРБОКСИМЕТИЛАУБАЗИДАНГИДРОКСАМОВОЙ КИСЛОТЫ С КАТИОНАМИ ЖЕЛЕЗА (III) И МЕДИ (II)

Ушаков Н.В., Сибикина О.В., Москвин А.В.

*Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия, Санкт-Петербург, Россия  
neorghim@mail.ru*

Производные природных полисахаридов, модифицированные комплексообразующими группировками, представляют собой перспективный класс биodeградируемых полилигандов. В данной работе на основе ранее полученного производного микробного полисахарида аубазидана, карбоксиметилаубазидангидрооксамовой кислоты (КМАГК) [1], были синтезированы комплексы с катионами Fe(III) и Cu(II).

В работе использовалось производное КМАГК с общей степенью карбоксиметилирования 1.1 моль на моль моносахаридных звеньев и степенью замещения карбоксиметилгидрооксамовыми группами 0.24.

Синтез комплексов проводился в водной среде при различных значениях pH среды с использованием 10 % растворов CuCl<sub>2</sub> и FeCl<sub>3</sub>. К 5% водному раствору КМАГК, с доведенным до определенного значения pH соляной кислотой, при постоянном перемешивании, порционно прибавлялся 2-ухкратный мольный избыток раствора соли соответствующего металла. В случае получения соединений Fe(III) образование нерастворимого комплекса наблюдалось в синтезах со значениями pH от 1 до 6.5. С Cu(II) образование нерастворимых комплексов происходило при pH выше 2.5. Растворимые при pH=1 соединения Cu(II) дробно осаждались этанолом. Все выделенные осадки фильтровались, тщательно промывались водным этанолом и сушились [2]. Выделенные таким образом комплексы Fe(III) представляют собой темно-бурые аморфные порошки, практически нерастворимые в воде, соединения Cu(II) – светло-зеленые аморфные порошки плохо растворимы в воде. По данным элементного анализа содержание металла в комплексах выделенных при pH=1, pH=4.2, pH= 6.5 для Fe(III) составило 0.21, 0.43, 0.46, для Cu(II) 0.23, 0.48, 0.58 соответственно.

На электронных спектрах разбавленных растворов комплексов Fe(III)-КМАГК был обнаружен максимум поглощения в районе 450-470 нм, в спектрах раствора Cu(II)-КМАГК найден слабый максимум при 340 нм.

В ИК спектрах всех комплексов Cu(II) наблюдается смещение полосы поглощения  $\nu(\text{C}=\text{O})$  гидроксамовой группы от  $1642 \text{ см}^{-1}$  в КМАГК в область  $1618\text{-}1628 \text{ см}^{-1}$ . Аналогично, для всех комплексов Fe(III)-КМАГК наблюдается смещение полосы  $\nu(\text{C}=\text{O})$  к  $1620 \text{ см}^{-1}$ . Для комплексов Cu(II) полученных при  $\text{pH} < 4.5$  и комплексов Fe(III) при  $\text{pH}=1$  показано отсутствие смещения полосы поглощения  $-\text{COOH}$  группы, что говорит об ее неучастии в процессе комплексообразования в этих условиях. Для Cu(II)-КМАГК также отмечены изменения в области валентных колебаний C-O вторичных гидроксильных групп в положениях 2-3 ( $1120\text{-}1065 \text{ см}^{-1}$ ), что свидетельствует о координировании  $\text{Cu}^{2+}$  гидроксилами глюкопиранозного цикла.

1. Н.В. Ушаков, О.В. Сибикина, А.В. Москвин. VI СПб конференция молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах»: Сб. науч.тр. 2010.
2. О.В. Сибикина, Н.В. Ушаков, Л.И. Иозеп, А.В. Москвин. Разработка, исследование и маркетинг новой фармацевтической продукции: Сб. науч. тр., 2010, **65**, 395-397.

### КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ КАРБОКСИМЕТИЛДЕКСТРАНГИДРОКСАМОВОЙ КИСЛОТЫ С КАТИОНАМИ ЖЕЛЕЗА (III)

Ушаков Н.В., Сибикина О.В., Москвин А.В.

Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия, Санкт-Петербург, Россия  
neorghim@mail.ru

Природные полисахариды и их производные являются перспективным классом комплексообразователей для получения новых комплексных соединений, потенциально обладающих различным видами биологической активности [1]. Нами были синтезированы оригинальные производные микробного полисахарида декстрана ( $\alpha\text{-}1,6(\alpha\text{-}1,3)$ -полиглюкана) карбоксиметилдекстрангидроксамовые кислоты (КМДГК) с различными степенями замещения функциональными группами [2]. На примере производного с общей степенью карбоксиметилирования на моль моносахаридного фрагмента  $C_{\text{KM}}=1.37$  и степенью замещения гидроксамовыми группами  $C_{\text{гк}}=0.36$  было изучено комплексообразование КМДГК с катионами Fe(III) в растворе, а также охарактеризованы выделенные в твердом виде комплексы.

Посредством фотометрирования подкисленных до  $\text{pH}=1$  растворов с концентрацией гидроксамовых групп из КМДГК  $10^{-3}\text{M}$  в присутствии различных концентраций Fe(III) были построены кривые насыщения оптической плотности. Установлено, что насыщение оптической плотности в максимуме поглощения при 472 нм происходит при соотношении Fe(III)-гидроксамовая группа 3:1, что соответствует соотношению Fe(III)-звено полилиганда  $\sim 1:1$ . Также для данных условий была построена диаграмма Остромысленского-Жоба, из которой следует, что комплексообразование преимущественно идет с образованием комплекса состава Fe(III)-гидроксамовая группа 1:1 [3], а также присутствует некоторое количество комплекса с соотношением Fe(III)-звено полилиганда 1:1. При увеличении концентрации Fe(III) относительно КМДГК электронной спектроскопией установлено конкурирующее комплексообразование Fe(III) с карбоксильными группами. Из электронных спектров ряда растворов с  $\text{pH}$  от 0.5 до 8, содержащих  $8 \cdot 10^{-4}\text{M}$  КМДГК и  $8 \cdot 10^{-4}\text{M}$   $\text{FeCl}_3$  получено, что максимальная оптическая плотность при 472 нм наблюдается при  $\text{pH}=4$ .

Кривая кондуктометрического титрования  $10^{-3}\text{M}$  раствора КМДГК 0.06 M раствором  $\text{FeCl}_3$  имеет четкий минимум при достижении соотношения Fe(III)-звено полилиганда 1:1 в титруемом растворе.

Выделенные в твердом виде синтезированные при  $\text{pH}=1$  комплексы Fe(III)-КМДГК по данным элементного анализа содержат 0.42 моль железа на моль звена полилиганда ( $C_{\text{Fe}}$ ), что можно соотнести с комплексом Me:L состава 1:1 обнаруженным в растворе. Для комплексов синтезированных при  $\text{pH}=4.5$  содержание Fe(III) составляет  $C_{\text{Fe}}=0.72$ , для синтезированных при  $\text{pH}=7.5$   $C_{\text{Fe}}=0.76$ . Данные комплексные соединения представляют собой бурые аморфные осадки, плохо растворимые в воде. В ИК спектрах всех полученных комплексов в КВг наблюдаются идентичные смещения полосы поглощения  $\nu(\text{C}=\text{O})$  гидроксамовой группы от  $1650 \text{ см}^{-1}$  в КМДГК к  $1620 \text{ см}^{-1}$ .

1. О.В. Сибикина, А.А. Иозеп, А.В. Москвин. Хим.фарм.ж. 2009, **43**, 69–73.
2. О.В. Сибикина, Н.В. Ушаков, Л.И. Иозеп, А.В. Москвин. Разработка, исследование и маркетинг новой фармацевтической продукции: Сб. науч. тр., 2010, **65**, 395-397.
3. А.Т. Пилипенко, О.С. Зульфигаров. Гидроксамовые кислоты. Москва, Наука, 1989.

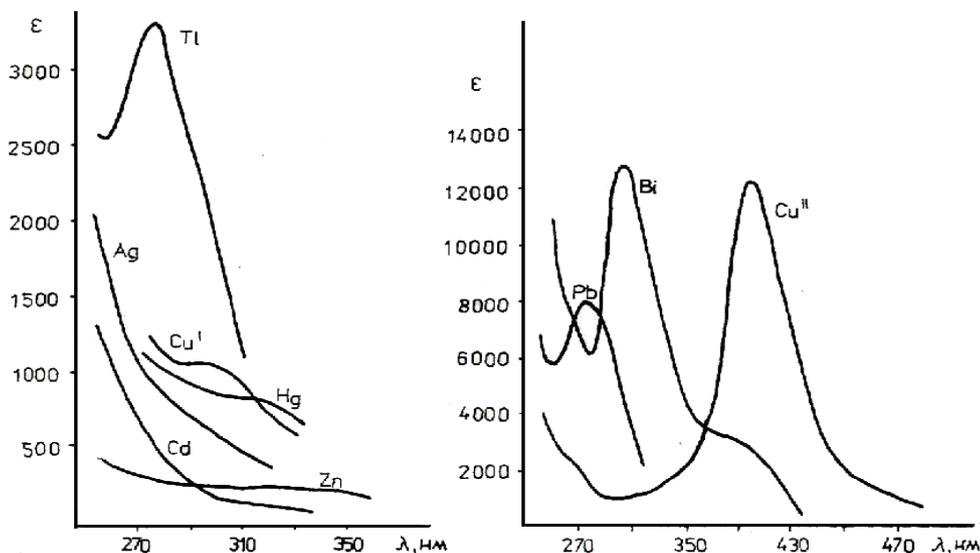
## ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ДИТИОФОСФОНАТОВ НЕПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Тураев Х.Х., Касимов Ш.А., Эшкурбонов Ф.Б., Мирзаев И.Ж., Пардаев О.Т.  
 Термезский государственный университет, Термез, Узбекистан  
[hhturaev@rambler.ru](mailto:hhturaev@rambler.ru)

Спиртовые и водные растворы дитиокислот фосфора абсорбируют в дальней УФ области. Замена алкоксигруппы у атома фосфора на алкилгруппу вызывает небольшой bathochromic сдвиг максимума полосы поглощения, отнесенной к  $\pi-\pi^*$  переходу:  $(C_2H_5O)_2PS_2$ -228 нм,  $CH_3(C_2H_5O)_2PS_2$ -230 нм,  $(C_2H_5)_2PS_2$ -233 нм.

Спектры комплексов с укомплексованными d-орбиталями не содержит информации о строении комплексов и тем не менее представляют интерес, в частности, для аналитической практики.

В электронных спектрах дитиофосфонатов металлов наблюдаются полосы поглощения, характерные для комплексов с ДТФ и ДТФИ, но смещенные относительно дитиофосфонатов в длинноволновую область. В гомологическом ряду дитиофосфонатов спектры поглощения комплексов идентичны.



Электронные спектры 0 - этилметилдитиофосфонатов непереходных металлов и меди (II) в хлороформе.

Дитиофосфонаты непереходных металлов бесцветны за исключением окрашенного в лимонно-желтый цвет комплекса висмута. Спектры поглощения 0-этил метилдитиофосфонатов непереходных металлов в хлороформе приведены на рисунке. Интенсивность поглощения комплексов цинка, кадмия, ртути, серебра, меди (электронная конфигурация  $d^{10}$ ) монотонно убывает с увеличением длины волны. Только спектры комплексов свинца, таллия, висмута (конфигурация  $6s^2$ ) характерные максимумы. В спектре комплекса висмута проявляются две полосы с отчетливо выраженными максимумами. Длинноволновое поглощение обуславливает желтую окраску соединения.

## ИК - СПЕКТРЫ ЩЕЛОЧНЫХ СОЛЕЙ ДИТИОКИСЛОТ ФОСФОРА И ДИСУЛЬФИДОВ [RRP(S)S-S(S)PRR]

Тураев Х.Х., Касимов Ш.А., Эшкурбонов Ф.Б., Алимназаров Б.Х., Мирзаев И.Ж.  
 Термезский государственный университет, Термез, Узбекистан  
[hhturaev@rambler.ru](mailto:hhturaev@rambler.ru)

Для сравнительных целей были изучены спектры щелочных солей лигандов и соответствующих дисульфидов. Результаты исследования показывают, структура дитиофосфорного аниона в щелочных солях имеет мезомерное строение. Связи фосфор-сера эквивалентны и отрицательный заряд распределен между атомами серы. В молекуле дисульфида  $RRP(S)S-S(S)PRR$  связи фосфор-сера предельно неэквивалентны: одна связь – одинарная, другая – двойная комплексы металлов по степени неэквивалентности связей фосфор-сера занимают промежуточное положение.

Спектры щелочных солей лигандов значительно отличаются от спектров комплексов, что указывает на коренное отличие в природе связи с дитиофосфорным фрагментом. Кроме того, при переходе от щелочных солей к комплексам наблюдается низкочастотный сдвиг полос  $\nu(PS)$ , обусловленный

## Секция 2

уменьшением кратности связи  $P \div S$  и свидетельствующий об образовании связи металл – сера в комплексах длинее, чем в молекуле дитиофосфата калия.

В спектрах диэтилдитиофосфонатов металлов полосы  $\nu(PS)$  смещены в низкочастотную область по сравнению с полосами 512 и 616  $\text{см}^{-1}$  в спектре натриевой соли. Принимая во внимание низкочастотный сдвиг  $\nu(PS)$  при комплексообразовании, нельзя согласиться с отнесением к  $\nu(PS)$  полос поглощения в области 700  $\text{см}^{-1}$  в ИК- спектрах диметилдитиофосфонатов металлов.

Спектры дисульфидов аналогичны спектрам дитиокислот фосфора. Максимальная разность частот  $\nu_1-\nu_2$ , обнаруженная для дисульфидов (табл.), вероятно, связана с предельной неэквивалентностью связей фосфор – сера в дитиофосфорном фрагменте. Наблюдаемые полосы отнесены к валентным колебаниям  $P-S$  – и  $P=S$  – связей. Разводные полос  $\nu_2$  можно связать с повторной изомерией.

Частоты  $\nu(PS)$  ( $\text{см}^{-1}$ ) в ИК-спектрах комплексов состава  $(RRPS_2)_nM$

$M^{n+}$	$R=OC_2H_5$		$R=OC_2H_5$		$R= C_2H_5$	
	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_1$	$\nu_2$
$Ni^{2+}$	546	645	522	612	500	583
$Pd^{3+}$	536	630	517	600	495	574
$Rh^{3+}$	546	645	522	600	-	-
$Co^{3+}$	-	-	525	602	-	-
$Ag^+$	-	640	505	590	490 (478)	540 (580)
$Cu^+$	534 (520)	646	495	590 (605)	485 (470)	590 (617)
$Zn^{2+}$	542 (487)	670 (617)(658)	515	625 (595)(615)	488	600 (590)
$Pb^{2+}$	532 (572)	664	510	600	485 (505)	588 (575)
$Hg^{2+}$	567 (548)	658, 637	506	582 (600)	-	-
$Cd^{2+}$	552 (570)	650 (670)	506	618 (598)	488	605 (585)
$Bi^{3+}$	517	611, 620	510 (500)	610 (593)	-	-
$NH_4^+$	-	-	527	650	-	-
$Na^+$	556	695	-	-	512	620
$(RRPS_2)_2$	502 (530)	643	480	608	455 (488)	576

### ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ Pd(II) И Rh(III) С ТИОКИСЛОТАМИ ФОСФОРА

Даминова Ш.Ш.<sup>2</sup>, Тураев Х.Х.<sup>1</sup>, Шарипов Х.Т.<sup>2</sup>, Пардаев О.Т.<sup>1</sup>, Тиллаев Х.Р.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Термезский государственный университет, Термез, Узбекистан

<sup>2</sup>Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан

[hhturaev@rambler.ru](mailto:hhturaev@rambler.ru)

Спектральные характеристики связи фосфор-сера являются важными для структурной и аналитической химии тиофосфорных комплексов, которые находят разнообразное применение. В связи этим нами синтезированы комплексные соединения Pd(II) и Rh(III) с дипропил-, диизобутил-, диизопентилтиофосфорными кислотами и методом ИК-спектроскопии изучены строения этих соединений.

С целью установления способов координации и строения синтезированных соединений нами были изучены ИК-спектры поглощения щелочных солей лигандов. В ИК-спектрах этих солей имеется ряд интенсивных полос, положение которых мало зависит от замены радикала и природы щелочных металлов. Сюда относятся полосы, связанные с присутствием группы P-O-R. Полосы в области 2960-2860  $\text{см}^{-1}$  относятся к асимметричным и симметричным колебаниям  $\text{CH}_3$  группы радикала. Колебания группировки P-O-R при атоме фосфора соответствуют полосы поглощения при 1460-1300  $\text{см}^{-1}$ , 1050-975  $\text{см}^{-1}$ , 940-820  $\text{см}^{-1}$ . Валентные колебания P-O группы наблюдаются в области 780-800  $\text{см}^{-1}$ . Интенсивные полосы  $\nu P=O$  в лигандах находятся в области 1130-1120  $\text{см}^{-1}$ . При растворении соли в воде эта полоса значительно уширяется, что подтверждает ее отнесение к P=O колебанию. Однако колебаниям связи  $\nu P=S$  соответствует поглощение в области 650 с плечом 620  $\text{см}^{-1}$ , которое трудно приписать чистой двойной связи P=S.

Можно считать, что в обеих связях и P=O и P=S имеется выраженная двоясвязанность и распределение связей и зарядов в анионе соответствует мезомерному состоянию с распределением ионного заряда между атомами триады (P, O, S). Спектры щелочных солей лигандов значительно отличаются от спектров комплексов, что указывает на коренное отличие в природе связи с тиофосфорным фрагментом. Кроме того, при переходе от щелочных солей к комплексам наблюдается низкочастотный сдвиг полос  $\nu(P=S)$ , обусловленный уменьшением кратности связи P=S и свидетельствующий об образовании связи

металл-сера. По анализу частот валентных колебаний P=O и P=S можно составить суждение о преимущественной тиольной или тионной природе изучаемых комплексов.

ИК-спектры комплексов Pd(II) и Rh(III) с алкилтиофосфатами в целом идентичны.

Как и следовало ожидать, координация лиганда существенно не сказывается на частотах P-O-C группы этих комплексов. Полосы валентного колебания группы  $\nu\text{P=O}$  в комплексах палладия и родия расщепляются на две составляющие и они становятся шире и менее интенсивными, чем полосы  $\nu\text{P=O}$  колебаний в соответствующих лигандах. Это объясняется тем, что образуется связь между кислородом тиофосфатной группы и ионом металла, а это, в свою очередь, приводит к понижению силовой постоянной связи P=O. Существенным образом меняется также полоса в области колебаний связей P=S. Частоты валентных колебаний связи  $\nu\text{P=S}$  смещены в комплексах Pd(II) и Rh(III) на 40-70  $\text{cm}^{-1}$  и наблюдается в комплексах Pd(II) от 575 до 618  $\text{cm}^{-1}$ , а в комплексах Rh(III) от 580 до 617  $\text{cm}^{-1}$ .

Анализ изменения характера ИК-спектров и сравнение их с лигандами позволяет сделать вывод, что диалкилтиофосфатная группа координируется с Pd(II) и Rh(III) и по сере и по кислороду, при этом эти комплексы имеют мезомерное строение с более выраженным тионным характером.

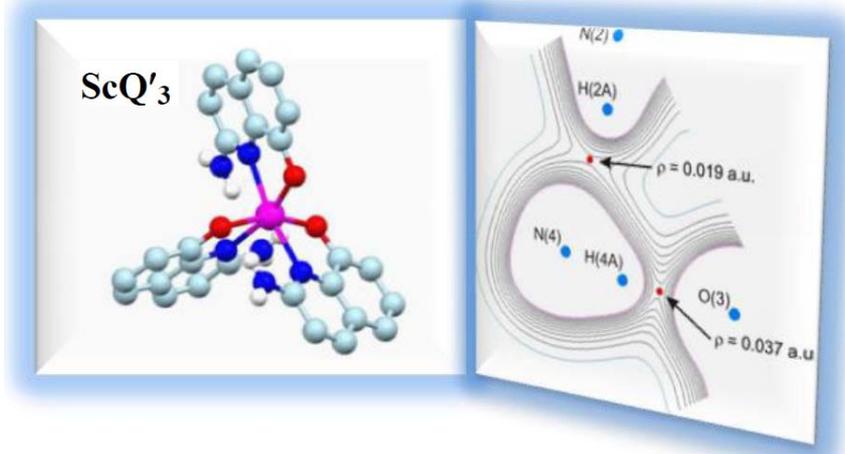
### THE NOVEL STRUCTURES OF RARE EARTH METAL 8-QUINOLINOLATES: ANHYDROUS MONOMERIC AND DINUCLEAR COMPLEXES OF SCANDIUM

Marina A. Katkova,<sup>1</sup> Tatyana V. Balashova,<sup>1</sup> Anatoly P. Pushkarev,<sup>1</sup> Oleg I. Testov,<sup>1</sup> Igor Yu. Ilyin,<sup>2</sup> Georgy K. Fukin,<sup>1</sup> Evgeny V. Baranov,<sup>1</sup> Sergey Yu. Ketkov<sup>1</sup> and Mikhail N. Bochkarev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry RAS, Nizhny Novgorod, Russia <sup>2</sup>Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia.

marina@iomc.ras.ru

The first monomeric anhydrous scandium tris(8-quinolinolate) complex Sc(2-NH<sub>2</sub>Q)<sub>3</sub> (**1**) with the 2-amino-8-quinolinolate ligands and the dinuclear complex Sc<sub>2</sub>Q<sub>6</sub> (**2**) with the unsubstituted 8-quinolinolate ligands have been synthesized and characterized by X-ray analysis and DFT calculations. The intramolecular hydrogen bonds appear to be responsible for the unique monomeric structure of complex **1**. The DFT-based analysis of the electron density topology reveals the (3,-1) critical points corresponding to the O...H and N...H bonds. The two scandium atoms in compound **2** are inequivalent due to different ligand surroundings. They are coordinated by seven (5O, 2N) and eight (4O, 4N) ligand atoms. The increase in the coordination number is accompanied by a decrease in the positive charge of the metal atom as evidenced by the DFT calculations.



### ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ РЕАКЦИЙ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЯНТАРНОЙ, МАЛЕИНОВОЙ И ФУМАРОВОЙ КИСЛОТ С НЕКОТОРЫМИ ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Бычкова С.А.,<sup>1</sup> Катровцева А.В.,<sup>1</sup> Козловский Е.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

bychkova\_sv@mail.ru

Изучение термодинамики протолитических равновесий в растворах янтарной, малеиновой, fumarовой кислот и их комплексных соединений актуально, поскольку делает возможным проведение строгих математических расчетов равновесий в растворах указанных соединений, приводит к более глубокому

пониманию процессов, происходящих в растворах изучаемых кислот, и составляет фундамент практического использования данных соединений в науке, медицине и промышленности.

Методом потенциметрического титрования определены константы диссоциации малеиновой и фумаровой кислот при  $I=0,1, 0,5, 1,0$  на фоне хлорида тетраэтиламмония и нитрата натрия при  $T=298\text{K}$ . Установлено, что влияние природы фонового электролита на кислотно-основные равновесия в растворах малеиновой кислоты сводится не только к влиянию на коэффициенты активности, а связано с взаимодействием катиона фона с малеат-ионом. Учет этого процесса позволил получить уравнения для корректного расчета значений  $pK_1$  и  $pK_2$  в широком диапазоне значений ионной силы. Для фумаровой кислоты подобное взаимодействие отсутствует.

Из данных потенциметрических измерений определены состав и устойчивость комплексов малеиновой и фумаровой кислот с ионами щелочно-земельных, переходных металлов и свинца (II) при  $I=0,1$  ( $\text{NaNO}_3$ ),  $T=298\text{K}$ . Детально проанализированы возможные формы существования комплексов. Устойчивость малеатов в ряду  $\text{Mg}^{2+}-\text{Ca}^{2+}-\text{Sr}^{2+}-\text{Ba}^{2+}$  практически не изменяется. Последовательность констант устойчивости малеатов переходных металлов соответствует традиционному ряду Ирвинга-Уильямса ( $\text{Zn}^{2+}<\text{Cu}^{2+}>\text{Ni}^{2+}>\text{Co}^{2+}$ ). Впервые определены константы устойчивости комплексов малеиновой кислоты с ионами  $\text{Co}^{2+}$ , фумаровой кислоты с ионами  $\text{Pb}^{2+}$ .

Прямым калориметрическим методом получены тепловые эффекты процессов комплексообразования янтарной и малеиновой кислот с ионами  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  при  $I=0,1-1,0$  ( $\text{NaNO}_3$ ),  $T=298\text{K}$ . Тепловые эффекты образования малеатов указанных ионов при нескольких значениях ионной силы, а также стандартные значения  $\Delta H^0$  получены впервые. Процессы образования как сукцинатов, так и малеатов изучаемых ионов эндотермичны при всех значениях ионной силы. Образование комплексов в водном растворе происходит за счёт положительного изменения энтропии, что связано, главным образом, с дегидратацией реагентов при протекании реакций. В рамках модели Гэрни-Андерегга рассчитаны зависимые и независимые от температуры составляющие  $\Delta G^0$  и  $\Delta H$  процессов комплексообразования. Их анализ подтвердил определяющую роль эффекта дегидратации реагентов при образовании комплексов.

Установлена связь между термодинамическими характеристиками процесса комплексообразования и строением карбоновой кислоты. Уменьшение длины цепи атомов углерода, связывающих карбоксильные группы, или наличие двойной связи в структуре лиганда приводят к уменьшению эндотермичности реакции и упрочнению комплекса.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА (III) С ДИФОСФАТОМ В РАСТВОРЕ

Куанышева Г.С.<sup>1</sup>, Ниязбекова А.Б.<sup>2</sup>, Даулеткалиева С.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г.Алматы, Казахстан

<sup>2</sup>Западно-Казахстанский государственный университет им. М.Утемисова, г.Уральск, Казахстан, [amina\\_cvet@mail.ru](mailto:amina_cvet@mail.ru)

Данная работа является продолжением ряда исследований процессов комплексообразования дифосфата с ионами переходных металлов представляющих, как теоретический в области координационной химии фосфора, так и практический интерес в качестве ингибиторов коррозии стали. Цель работы: синтез и исследование комплексов трехвалентного железа с ионами кислого дифосфата. В качестве исходных веществ для синтеза были взяты хлорид железа и дигидродифосфат натрия марки ч.д.а.. Изучение проводили в системах, приготовленных по методу молярных отношений, с применением спектрофотометрических и потенциметрических методов [1,2]. Определение состава комплекса проводили ограниченно-логарифмическим методом Бента-Френча и потенциметрическим титрованием систем раствором щелочи. Результаты потенциметрического анализа обрабатывали с помощью программы, предназначенной для расчета химических равновесий Neu DALSFEK.

Общеизвестно, что железо (III) обладает сродством к таким лигандам, образующих координационную связь через кислород. К ним можно отнести и дифосфат-ионы. Экспериментально нами было установлено, образование смещаннолигандного, анионного комплекса состава  $\text{Na}_3^+[\text{Fe}^{+3}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)^{-2}]_3$ . Образование данного вещества в изучаемых системах происходит при 7-9 кратном избытке дифосфата. Спектр поглощения, полученного соединения найден при длине волны 279-280 нм. Отсутствие влияния мешающих ионов исследовано спектрофотометрически на холостых растворах исходных компонентов, с поддержанием необходимых рН. Достоверность результатов исследования подтверждена хорошей сходимостью и воспроизводимостью результатов анализа.

Для полученного соединения проведен квантовохимический расчет пространственного и электронного строения с помощью полуэмпирического метода PM6 [3], реализованного в программе MOPAC 2007

[4]. Расчеты проведены с учетом гидратации и абсолютного значения кулоновского вклада в энергию гидратации равной -9,646 эВ. Расчет термодинамической устойчивости комплексного иона проведен и с учетом мультиплетности центрального иона, что характеризует высокую термодинамическую устойчивость. Подтверждением являются отрицательные по знаку и достаточно высокие по абсолютной величине значения стандартных энтальпий их образования. Состояние с более низкой мультиплетностью 2, где  $\Delta_f H^\circ$  равна -1588,83 ккал/моль более устойчиво. Состояние с более высокой мультиплетностью 4, где  $\Delta_f H^\circ$  равна -1575,08 менее устойчиво.

1. М.И.Булатов, И.П.Калинкин. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа, 5-е издание перераб., Л.:Химия, 1986,432 с.
2. Бек М. Надьпал И. Химия равновесий реакций комплексообразования. -М.:Мир,1992.
3. J. J. P. Stewart, J Mol Model (2008) 14:499–535
4. . <http://OpenMOPAC.net>

## РАЗНЫЕ ТИПЫ КООРДИНАЦИИ АМИОВИНИЛКЕТОНОВ В КОМПЛЕКСАХ РУТЕНИЯ

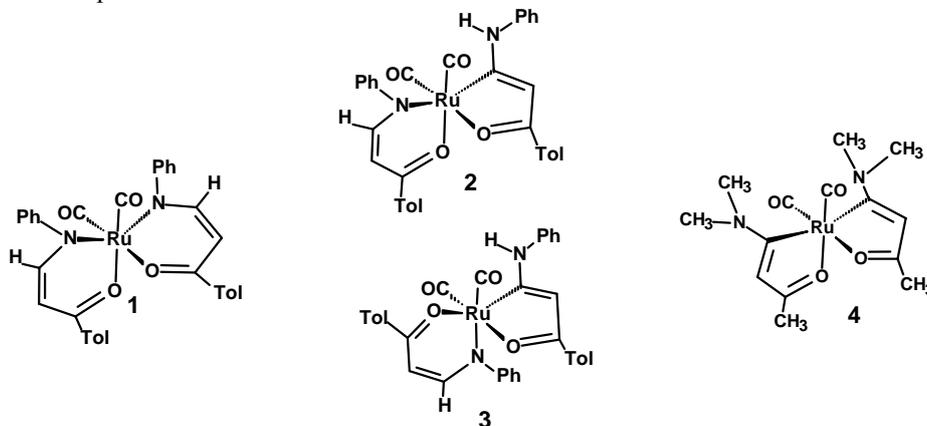
Осинцева С.В., Штельцер Н.А., Петровский П.В., Долгушин Ф.М.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, ул. Вавилова, Москва, Россия,  
e-mail: [CBETA@ineos.ac.ru](mailto:CBETA@ineos.ac.ru)

Наиболее распространенными комплексными соединениями  $\beta$ -аминовинилкетонов являются моноядерные металлахелаты, (шестичленные азаоксаметаллациклы, так называемая N-O координация), в редких случаях образуются комплексы с монодентантной координацией по атому кислорода. Комплексы с координацией атома металла по  $C_\beta$  аминovinилкетона в литературе не описаны.

Среди исследованных нами продуктов термических реакций  $Ru_3(CO)_{12}$  с аминovinилкетонами помимо ожидаемых комплексов с N-O координацией лиганда, выделены хелатные комплексы с пятичленными оксарутенациклами. Комплекс **1**, полученный с максимальным выходом из термической реакции  $Ru_3(CO)_{12}$  с 1-*p*-толил-3-фениламинопроп-2-ен-1-оном, состоит из двух шестичленных азаоксарутенациклов. В комплексах **2** и **3** один из лигандов хелатирует атом рутения с образованием шестичленного азаоксарутенацикла, второй - с образованием пятичленного оксарутенацикла. Комплекс **4**, в котором атом рутения хелатирован двумя лигандами с образованием двух пятичленных оксарутенациклов, получен из реакции  $Ru_3(CO)_{12}$  с 4-диметиламинобут-3-ен-2-оном. Аналогичные моноядерные комплексы получают в реакциях с оксадиенами, но строение оксарутенациклов отличается от описанных ранее для оксадиенов, поскольку присутствует не только частично карбеновая связь Ru- C, но и сопряженная с ней C-N.

Аминovinилкетон с вторичной аминогруппой (1-*p*-толил-3-фениламинопроп-2-ен-1-он) находится в *cis*-конформации, стабилизированной внутримолекулярной водородной связью. Замена мигрирующего протона на ионы переходных металлов приводит к образованию шестичленных хелатных комплексов. Для того чтобы произошла координация аминovinилкетона по атому углерода в  $\beta$ -положении необходимо пространственное преобразование молекулы из *cis*- в *trans*-конформер, что происходит при координации металла по атому кислорода. Аминovinилкетон с третичной аминогруппой (4-диметиламинобут-3-ен-2-он) находится в *trans*-конформации, и для образования пятичленного цикла пространственных препятствий нет.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 10-03-00505-а)

## СТРОЕНИЕ МЕТИЛ- И МЕТОКСИ- 8-МЕРКАПТОХИНОЛИНАТОВ МЫШЬЯКА

Силинь Э.Я.<sup>1</sup>, Беляков С.В.<sup>2</sup>, Ашакс Я.В.<sup>1</sup>, Печ Л.Я.<sup>1</sup>, Зарума Д.Э.<sup>1</sup><sup>1</sup> Институт неорганической химии Рижского технического университета, Саласпилс, Латвия<sup>2</sup> Латвийский институт органического синтеза, Рига, Латвия

elga.silina@inbox.lv

Строение внутрикомплексных соединений неполновалентных р-элементов – V группы As(III), Sb(III), Bi(III) является результатом суммарного взаимодействия неподеленной электронной пары (НЭП) центрального атома и особенностей строения лигандов. На примере полученного нового комплекса  $\text{As}[\text{C}_9\text{H}_4(4\text{-CH}_3, 6\text{-CH}_3)\text{NS}]_3 \cdot \text{CHCl}_3$  (**I**):  $a=16,4671(2)$ ,  $b=12,0801(2)$ ,  $c=17,9947\text{Å}$ ,  $\beta=108,792(1)^\circ$ ,  $V=3388,79(9)\text{Å}^3$ , пр. гр.  $P2_1/n$ ,  $Z=4$  (Bruker-Nonius КаппаCCD,  $\text{MoK}\alpha$  излучение, МНК по 6505 отражениям с  $I>3\sigma(I)$  до  $R=0,044$ ) и ранее исследованных комплексов  $\text{As}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NS})_3$  (**II**),  $\text{As}[\text{C}_9\text{H}_5(2\text{-CH}_3)\text{NS}]_3$  (**III**),  $\text{As}[\text{C}_9\text{H}_5(4\text{-CH}_3)\text{NS}]_3$  (**IV**),  $\text{As}[\text{C}_9\text{H}_5(4\text{-OCH}_3)\text{NS}]_3$  (**V**) показано влияние состава и строения лигандов метил- и метокси-8-меркаптохинолина на образование координационной сферы атома мышьяка.

В комплексах **I-V** атом As координируют три лиганда, которые в отдельных комплексах проявляют как монодентатные (S) и бидентатные (S,N) (комплексы **I, II, IV**), так исключительно бидентатные (S,N) (комплексы **III, V**) функции. Основной координационный полиэдр атома As – незначительно искаженная тригональная пирамида (As+3S), в вершине которой находится атом As. Пределы ковалентных связей As–S от 2,2699(8) до 2,348(1) Å, валентных углов SAS от 82,22(4) до 97,25(3)°. Координационную сферу атома As дополняют три атома N. Пределы расстояния As…N и углов NAsN в зависимости от лиганда колеблются в широких пределах от 2,491(4) до 3,422(4) Å и от 67,79(9) до 133,60(9)° соответственно.

**I**: As…N(Å) 2,637(1), 3,0501(1), 3,236(1) Å; NAsN(°) 67,79(9), 75,27(8), 133,60(9);

**II**: As…N(Å) 2,491(4), 2,801(4), 3,422(4) Å; NAsN(°) 73,0(1), 87,0(1), 133,2(2);

**III**: As…N(Å) 2,641(3), 2,692(5), 2,719(4) Å; NAsN(°) 104,1(1), 106,3(1), 109,6(1);

**IV**: As…N(Å) 2,524(4), 2,672(2), 2,964(2) Å; NAsN(°) 80,8(1), 115,2(2), 112,8(1);

**V**: As…N(Å) 2,688(3), 2,688(3), 2,688(3) Å; NAsN(°) 110,12(9), 110,12(9), 110,12(9).

Расстояния As…N могут быть одинаковыми (комплекс **V**), близкими (комплекс **III**) и сильно отличающимися (комплексы **I, II, IV**). Существующие слабые координационные связи As…N определяют тип координационного полиэдра центрального атома. В комплексах **I, II** образуются только один пятичленный металлоцикл и координационный полиэдр атома As – “качели” (3S+N) или с учетом НЭП–  $\psi$ -тригональная бипирамида (3S+N+E) с двумя атомами серы и НЭП в основании. В комплексе **IV** образуются две связи As…N и координационный полиэдр атома As – тригональная бипирамида (3S+2N) или  $\psi$ -октаэдр (3S+2N+E). В результате слабой разветвленной замыкающей внутримолекулярной Н-связи As–E…3(H–C<sub>метил</sub>) [1] приближительная симметрия комплексе **III** – C<sub>3</sub>. Действие сильной электродонорной группы 4–OCH<sub>3</sub> сопровождается образованием высокосимметричного (C<sub>3</sub>) комплекса **V**. Координационный полиэдр атома As – в комплексах **III** и **V** октаэдр (3S+3N) или одношапочный  $\psi$ -октаэдр (3S+2N+E).

1. Э.Я. Силинь, В.К. Бельский, А.И. Сташ, Я.В. Ашакс, Л.Я. Печ, Ю.А. Банковский. *Журн. неорган. химии*, 2004, **49**, 470-475.

## ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА КОНФОРМАЦИОННУЮ ПРЕДПОЧТИТЕЛЬНОСТЬ ОРИЕНТАЦИИ КАРБОНИЛЬНЫХ ГРУПП В ПРОИЗВОДНЫХ ФОСФАЦИМАНТРЕНА

Смольяков А.Ф., Долгушин Ф.М., Антипин М.Ю.

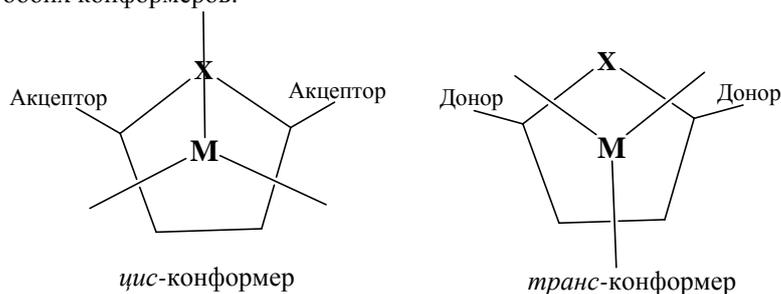
Институт элементорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, Москва, Россия

fedya@xray.ineos.ac.ru

В рамках систематического изучения  $\pi$ -взаимодействия атома металла с ненасыщенной органической молекулой нами проведено квантовохимическое исследование ряда производных фосфацимантрена. Наличие гетероатома в  $\pi$ -лиганде позволяет выделить два конформера с различной ориентацией СО групп. Особенности распределения электронной плотности на примере 2,5-дифенилфосфацимантрена показывают, что изменение расположения СО групп относительно гетероатома приводит к заметному изменению строения гетероцикла и топологических характеристик взаимодействия металла с  $\pi$ -лигандом. С целью развить существующие представления о строении гетеро-замещенных цимантренов, нами было исследовано влияние природы гетероатома и донорно-акцепторных свойств заместителей при

## Секция 2

наиболее отрицательно заряженных 1,4-атомах углерода на геометрические, электронные и энергетические свойства обоих конформеров:



На основании DFT расчетов (PBE1PBE/6-311+G\*) установлено, что наличие электронодонорных заместителей, таких как NH<sub>2</sub> группа, стабилизирует *транс*-конформер, в то время как введение электроноакцепторных заместителей (например, CF<sub>3</sub> или CN<sup>-</sup> группы) делает более выгодной *цис*-ориентацию карбонильных групп и приводит к необычным изменениям в связывании металл-π-лиганд (количество критических точек и топологические характеристики в них). Полученные результаты могут иметь практическое значение для объяснения механизмов реакций с участием данных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 10-03-00505).

### КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ АЗОМЕТИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 5-ПИРИДИНИЛ-3-(2-АМИНОФЕНИЛ) -1,2,4-ТРИАЗОЛОВ

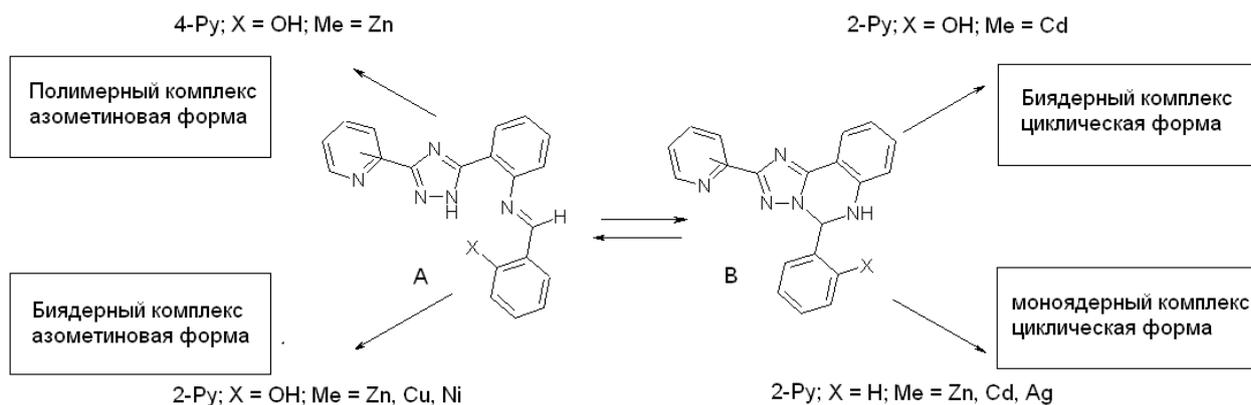
Гусев А.Н.<sup>1</sup>, Шульгин В.Ф.<sup>1</sup>, Кискин М.А.<sup>2</sup>, Александров Г.Г.<sup>2</sup>, Еременко И.Л.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Таврический национальный университет имени В.И. Вернадского, Симферополь, Украина

<sup>2</sup>Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия  
galex0330@rambler.ru

Координационная химия 1,2,4-триазола привлекает повышенное внимание исследователей в связи с широким спектром физико-химических (спиновые переходы, люминесценция, катализ) и биологических (фунгицидная, противовирусная, противоопухолевая активности) свойств. Координационная химия производных триазола, содержащих дополнительные донорные группы изучена слабо. В данном сообщении приведены результаты исследования особенностей молекулярного и кристаллического строения продуктов конденсации ароматических альдегидов и 5-пиридинил-3-(2-аминофенил) – 1,2,4-триазолов.

Установлено, что исследуемые гетероциклы могут координироваться в двух формах: линейной, азометиновой (А) и циклической, дигидротриазаиндолизиновой (В).



Форма лиганда и способ координации определяются наличием и расположением дополнительных донорных групп, а также природой металла комплексообразователя. Полученные комплексы исследованы методами элементного и термогравиметрического анализа, а также ИК- ЯМР, ЭПР-спектроскопии. Молекулярное и кристаллическое строение координационных соединений установлено методом рентгеноструктурного анализа.

Исследованы фото- и электролюминесцентные свойства полученных координационных соединений цинка и кадмия. Совокупность оптических и термических свойств комплексов позволяет рекомендовать их как материалы для создания электролюминесцентных устройств.

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ТЕТРАГИДРОФУРАНА С ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

Кирута Н.В., Гунина М.А., Бреславская Н.Н., Родникова М.Н., Долин С.П., Солонина И.А.  
 Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия  
 e-mail: rodnikova@igic.ras.ru

Методом функционала плотности (DFT) рассчитаны комплексы тетрагидрофурана (ТГФ) с этиленгликолем (ЭГ) в соотношениях 1:1, 1:2. Расчеты с полной оптимизацией всех структур выполнены с трехпараметрическим обменно-корреляционным функционалом B3LYP с использованием стандартных валентно-расщепленных базисов 6-31G\*, 6-31+G\*\* и 6-311+G(2d,p). Сравнение полученных результатов с экспериментальными и теоретическими литературными данными [1-7] показывает, что расчеты на уровне B3LYP/6-31+G\*\* позволяют получать адекватное описание геометрических и энергетических характеристик подобных систем при среднем времени счета. Рассчитанные колебательные частоты характеризуют оптимизированные структуры как энергетические минимумы или седловые точки.

Определены наиболее стабильные конформации ЭГ и его димеров циклической и открытой форм. Показано, что самой стабильной формой молекулы ЭГ является tGg' конформер, для димера ЭГ энергетически выгодна циклическая форма gGg' + gGg'.

Рассчитаны C<sub>2</sub>, C<sub>s</sub> и C<sub>2v</sub> конформеры ТГФ, стабильная форма имеет C<sub>2</sub> симметрию.

Для комплексов ТГФ:ЭГ (1:1) наиболее вероятно образование структуры с tGg' конформером ЭГ – образуются 2 межмолекулярные водородные связи между атомами водорода ОН-группы молекулы ЭГ и атомом кислорода ТГФ. В менее стабильном комплексе TGF(C<sub>2</sub>) + EG(gGg') образуется только одна межмолекулярная водородная связь ОН(ТГФ)...О(ТГФ).

Для комплексов ТГФ:ЭГ (1:2) возможно образование огромного числа изомеров, наиболее стабильны структуры, в которых образуются межмолекулярные водородные связи Н(ЭГ)...ОН(ЭГ) и Н(ЭГ)...О(ТГФ).

Работа поддержана грантами РФФИ **09-03-00135** и **ОХ 2.4**

1. T. Oie, I.A. Topol, S.K. Burt. *J. Chem. Phys.*, 1994, **98**, 1121-1128.
2. G. Csonka, I.G. Csizmadia. *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **243**, 419-428.
3. I. Bakó, T. Grósz, G. Pálinkas, M.C. Bellissent-Funel. *J.Chem.Phys.* 2003, **118**, p.3215-3221.
4. B.Cadioli, E. Gallinella. *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 7844-7856.
5. P. Luger, J. Buschmann. *Angew.Chem. Int.Ed.Engl.*, 1983, **22**, 410.
6. W.I.F. David, R.M. Ibberson. *Acta Crystallogr.*, 1992, **48**, 301-303.
7. S.J. Han, Y.K. Kang. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 1996, **369**, 157-165.

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ХЛОРИДОВ РЗЭ ЦЕРИЕВОЙ ПОДГРУППЫ С ГИДРОХЛОРИДОМ ПИРИДИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫМИ

Аmineva Н.А., Боева М.К.  
 Башкирский государственный университет, Уфа, Россия  
Amineva-nataliya@mail.ru

Известно, что формирование ацидокомплексов РЗЭ протекает либо в неводных средах, либо в высококонцентрированных водных растворах в присутствии объемных внешнесферных катионов. В настоящей работе приведены результаты изучения методом растворимости тройных водно-солевых систем, содержащих хлорид лантаноида и соли третичного амина. В качестве хлоридов РЗЭ были выбраны хлориды лантана, церия, празеодима, самария и гадолиния. Солями третичных аминов служили гидрохлориды пиридина, метил-, диметил- и триметилпиридина. Изучение диаграмм растворимости тройных систем проводилось при 20 и 40<sup>0</sup> С.

Установлено, что во всех тройных системах, содержащих гидрохлорид пиридина, в области высоких концентраций солевых компонентов возникали двойные продукты присоединения. Состав этих продуктов в цериевой подгруппе менялся не монотонно. Так хлориды лантана и церия образовывали с гидрохлоридом пиридина по одному конгруэнтно растворимому соединению состава LnCl<sub>3</sub>\*2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N\*HCl\*XH<sub>2</sub>O, где X =7 и 3 соответственно. В системах, содержащих хлориды празеодима, самария и гадолиния обнаружено по два новых соединения. В области насыщенных растворов с повышенным содержанием соли амина возникали инконгруэнтно растворимые безводные соединения с соотношением солей РЗЭ и амина равным 1:6. В области насыщенных растворов хлоридов РЗЭ возникали конгруэнтно растворимые соединения состава PrCl<sub>3</sub>\*2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N\*HCl\*6H<sub>2</sub>O, SmCl<sub>3</sub>\*C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N\*HCl\*6H<sub>2</sub>O и GdCl<sub>3</sub>\*3C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N\*HCl\* 3H<sub>2</sub>O. Все найденные соединения были выделены. Их индивидуальность доказана методами химического, дериватографического, рентгенофазового анализов и ИК спектроскопически.

Термические свойства соединений изучены в двух режимах: динамическом и квази-изотермическом в воздушной среде. Установлено, что нагревание безводных соединений сопровождалось их плавлением выше 130°С и удалением гидрохлорида пиридина выше 200°С. Процесс разложения заканчивался к 500°С образованием оксихлорида лантаноида. Термическое изучение кристаллогидрата хлорида самария с гидрохлоридом пиридина в динамическом режиме показало, что молекулы воды начинали улетать выше 60°С. Процесс удаления воды заканчивался к 200-220°С. Нагревание выше этой температуры вызывало бурное разложение образца. Исследование этого же образца в квазиизотермическом режиме показало, что удаление воды начиналось при 130°С и к 200-220°С улетало четыре моля воды. Выше 250°С наблюдалась одновременная потеря еще одного моля воды и выгорание органической компоненты. Химический анализ образца, нагретого до 385°С, показал, что соотношение масс самария и хлора в нем составил 1:4. Наличие полосы поглощения в ИК спектре этого образца при 1670 см<sup>-1</sup> и убыль его массы позволили предположить, что в продукт термолитиза входит моль особо прочно связанной воды. Дальнейшее изучение этого соединения методом ПМР низкого разрешения подтвердило наличие в составе соединения неравноценно связанной воды.

В системах, содержащих гидрохлориды метильных производных пиридина химические соединения обнаружены не были. Вероятно, в этом случае уменьшение растворимости соли амина, делает образование ацидокомплексов ионами лантаноидов невозможным.

### НОВЫЕ НИТРОЗОКОМПЛЕКСЫ РУТЕНИЯ ДИ- И ТРИПИРИДИНОВОГО РЯДА ТРАНС-[Ru(NO)Py<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(OH)], ТРАНС-Ru(NO)Py<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]Cl·H<sub>2</sub>O И ОС-[Ru(NO)Py<sub>3</sub>Cl(OH)]Cl<sub>2</sub>·1,5H<sub>2</sub>O

Махиня А.Н., Ильин М.А., Байдина И.А.

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

e-mail: [sas.fen@mail.ru](mailto:sas.fen@mail.ru)

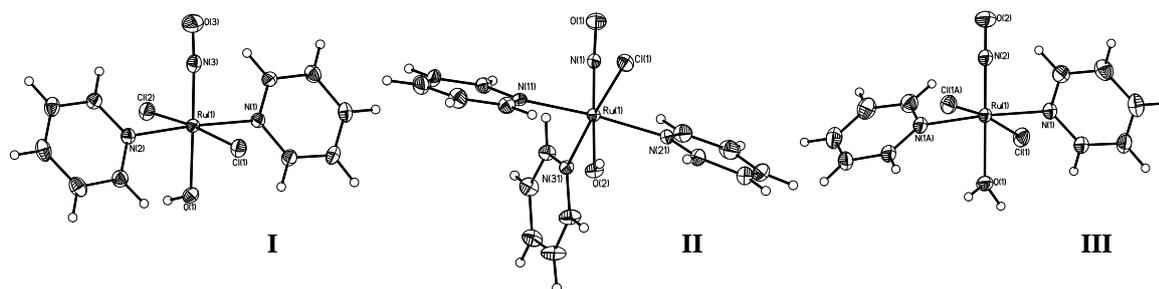
Перспектива применения нитрозокомплексов рутения в качестве предшественников фотоактивных полифункциональных материалов и биологически-активных препаратов требует от исследователей разработки методов синтеза новых комплексов нитрозорутения и подробного изучения их свойств.

Одним из наиболее высоких значений заселенности метастабильных состояний среди огромного разнообразия нитрозоаминокомплексов рутения обладают комплексы с пиридином.

Настоящая работа посвящена исследованию продуктов взаимодействия K<sub>2</sub>[Ru(NO)Cl<sub>5</sub>] с хлоридом пиридина в водно-этанольном растворе при добавлении KHCO<sub>3</sub>.

В результате проведенных экспериментов были выделены координационные соединения нитрозорутения, содержащие 2 или 3 молекулы пиридина во внутренней сфере: *транс*-[Ru(NO)Py<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(OH)] (I) и *ос*-[Ru(NO)Py<sub>3</sub>Cl(OH)]Cl<sub>2</sub>·1,5H<sub>2</sub>O (II).

При растворении гидроксокомплекса I в 6 М растворе соляной кислоты при комнатной температуре происходит протонирование координированного гидроксид-иона. В результате, при медленном испарении полученного раствора при комнатной температуре были выращены кристаллы аквакомплекса *транс*-[Ru(NO)Py<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]Cl·H<sub>2</sub>O (III).



Данные РСА для полученных соединений: *транс*-[Ru(NO)Py<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(OH)] (I) пр.гр. P<sub>1</sub>; a = 7,0976(4), b = 7,9259(5), c = 12,6906(6), α = 80,912(2), β = 76,504(2), γ = 66,977(2), R = 2,74; *ос*-[Ru(NO)Py<sub>3</sub>Cl(OH)]Cl<sub>2</sub>·1,5H<sub>2</sub>O (II) пр.гр. P<sub>2</sub>/n; a = 9,2292(4), b = 11,7781(4), c = 17,4915(7), β = 90,9560(10), R = 4,84; *транс*-[Ru(NO)Py<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]Cl·H<sub>2</sub>O (III) пр.гр. C<sub>2</sub>/c; a = 13,5861(10), b = 14,3235(10), c = 8,5786(5), β = 90,163(4), R = 2,02.

Все полученные соединения были охарактеризованы методами РФА, ИК и ЯМР <sup>1</sup>H-спектроскопии.

Исследования выполнялись при частичной поддержке Государственного контракта № 02.740.11.0628 Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013). Авторы признательны за оказанную финансовую поддержку.

## СВОЙСТВА СВЯЗЕВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК В КОМПЛЕКСАХ 8-АЛКЕНИЛТИОХИНОЛИНОВ С ХЛОРИДОМ МЕДИ

Баталов В.И.<sup>1</sup>, Фролов А.Л.<sup>1</sup>, Барташевич Е.В.<sup>1</sup>, Слепухин П.А.<sup>2</sup>, Ким Д.Г.<sup>1</sup>  
<sup>1</sup> Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Ленина 68,  
 Институт органического синтеза им. Постовского, УрО РАН,  
 Екатеринбург, С.Ковалевской, 20  
 kim\_dg48@mail.ru

Производные 8-тиохинолина привлекают внимание исследователей как хелатные лиганды, обладающие важными окислительно-восстановительными свойствами. В настоящее время в Кембриджской базе структурных данных зарегистрировано порядка 30 структур комплексных соединений меди с 8-хинолинтиолом и его производными. Комплексные соединения меди с координационным числом 5 исследованы на многих других объектах: с ципрофлоксацином [1], производными гидразона [2]. При этом структурная информация о комплексах 8-алкенилтиохинолинов с участием  $\text{CuCl}_2$  отсутствует.

По результатам РСА, полученные комплексы 8-аллилтиохинолина и 8-стирилтиохинолина с хлоридом меди (II) имеют состав  $(\text{L}\cdot\text{CuCl}_2)_n$ , где  $n = 2$ . В непосредственном взаимодействии с атомом меди принимают участие атомы серы и азота. Молекулы хлорида меди (II) укладываются в псевдоплоскости тиохинолинового гетероцикла и, взаимодействуя друг с другом посредством контакта  $\text{Cl}\dots\text{Cu}$ , участвуют в построении мостиковых димеров, достраивая геометрию координационной сферы каждого атома меди до квадратнопирамидальной. Таким образом, вершину прямоугольной пирамиды, в основании которой лежат контакты  $\text{S}\dots\text{CuCl}_2$  и  $\text{N}\dots\text{CuCl}_2$ , составляет сильное взаимодействие  $\text{Cl}\dots\text{CuCl}_2$ , характеризующееся расстоянием, которое в среднем на  $0.50 \text{ \AA}$  больше, чем длина связи в дихлориде меди.

Свойства связей координационного характера  $\text{S}\dots\text{Cu}$ ,  $\text{N}\dots\text{Cu}$ ,  $\text{Cl}\dots\text{Cu}$ , сокращенные контакты с участием галогена, такие как  $\text{Cl}\dots\text{N}$  и влияние таких разнообразных межмолекулярных взаимодействий на электронную структуру и свойства тиохинолинового лиганда могут быть подробно рассмотрены с помощью квантово-топологического анализа расчетной электронной плотности в данных системах. Оптимизация геометрии исследуемых структур комплексов велась методом Кона-Шэма в приближении V3LYP с помощью пакета программ Firefly 7.1.G на вычислительном кластере СКИФ-Урал ЮУрГУ. Усредненное смещение позиций атомных ядер в результате локализации равновесной геометрии в приближении структуры изолированного комплекса, оцениваемое как RMSD – среднеквадратичное смещение координат атомов при оптимизации – составляет в совокупности  $0.394 \text{ \AA}$ . При этом величина смещения для атомов меди и хлора мала и составляет  $0.140 \text{ \AA}$ , а для атомов водорода гетероциклической системы  $0.481 \text{ \AA}$ . Рассчитаны значения  $\rho(r_b)$ ,  $\nabla^2\rho(r_b)$ , собственные числа матрицы Гессе  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ , а также плотности кинетической  $g(r_b)$ , потенциальной  $v(r_b)$  и полной электронной  $e(r_b)$  энергии с помощью пакета AIMRAC.

Расчетные данные колебательного анализа и свойств связей сопоставлены с данными измеренных характеристических частот колебаний в ИК-спектрах гетероциклического соединения до и после комплексообразования.

1. Г.Н.Липунова, Э.В.Носова, В.Н.Чарушин. *Рос. хим. ж.* 2009. ЛШ. С. 74-85.
2. В.А.Коган, С.И.Левченко, Л.Д.Попов, И.Н.Щербаков. *Рос. хим. ж.* 2009. ЛШ. С. 86-93.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСОВ СУРЬМЫ(III) МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Куликова Д.И., Куликова Д.М.

Казанский государственный технологический университет, Россия

Получение качественных антикоррозионных сурьмяных покрытий из тартратных и цитратных электролитов в большой степени зависит от природы лиганда в формировании моно- и биядерных комплексов и факторов, влияющих на устойчивость образующихся комплексных ионов.

В работе использован метод инфракрасной спектроскопии водных растворов в сочетании с квантово-химическими расчетами. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре Specord M-80, сопряженным с персональным компьютером в диапазоне частот  $890\text{-}1510 \text{ см}^{-1}$ , помещая каплю водного раствора комплекса между пластинками KRS-5. Теоретические ИК-спектры винной и лимонной кислот также получены на основе неэмпирических квантово-химических расчетов в базисе 6-31G(d,p), учитывающем поляризационные d-орбитали элементов второго периода и p-орбитали атомов водорода с использованием программного пакета Gaussian-94.

Винная (диоксиянтарная)  $\text{H}_4\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6$  ( $\text{H}_4\text{T}$ ) и лимонная  $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  ( $\text{H}_4\text{L}$ ) кислоты в процессах комплексообразования выполняют функцию полидентатного лиганда: винная - за счет двух карбоксильных и двух спиртовых групп, лимонная - за счет одной гидроксо- и трех карбоксильных групп.

Винная ( $\text{H}_4\text{T}$ ) и лимонная ( $\text{H}_4\text{L}$ ) кислоты при pH 3,0 находятся в ионизированной форме  $\text{H}_3\text{T}^-$  и  $\text{H}_3\text{L}^-$  соответственно. ИК-спектр винной кислоты (0,45 моль/л) при pH 3,0 содержит две полосы 1079 и 1132  $\text{см}^{-1}$  валентных колебаний С-О спиртовых групп, которые не смещаются при добавлении хлорида сурьмы(III) (0,15 моль/л). Напротив, полосы валентных колебаний С-О и деформационных колебаний О-Н карбоксильной группы 1271-1510  $\text{см}^{-1}$  претерпевают значительные изменения при добавлении сурьмы(III). Комплексообразование сурьмы(III) при pH 3,0 происходит в результате формирования координационных связей с двумя карбоксильными группами винной кислоты. Согласно ранее полученным данным [1] предположено образование моноядерного протонированного комплекса  $[\text{Sb}(\text{H}_2\text{T})(\text{OH})_2]^+$ .

В ИК-спектре лимонной кислоты при pH 3,0 (0,45 моль/л) можно выделить область частот 1050...1290  $\text{см}^{-1}$ , которая связана с деформационными колебаниями оксигруппы и полосы 1224 и 1386-1448  $\text{см}^{-1}$  соответствующие валентным колебаниям О-Н и С-О карбоксильной группы, 1280-1350  $\text{см}^{-1}$  - валентным колебаниям ионизированной карбоксильной группы. При добавлении хлорида сурьмы(III) (0,15 моль/л), полосы, отвечающие деформационным колебаниям гидроксогруппы, не изменяются, а полоса 1224  $\text{см}^{-1}$  смещается, что связано с образованием координационной связи с одной из карбоксильных групп. Полоса 1300  $\text{см}^{-1}$  ИК-спектра лимонной кислоты, отвечающая валентным колебаниям С-О карбоксил-иона при координации с ионом металла смещается до 1352  $\text{см}^{-1}$ . Возникновение полосы 1400  $\text{см}^{-1}$ , по-видимому, обусловлено повышением кратности одной из связей С-О при отщеплении протона от карбоксильной группы. Можно предположить, что при pH 3,0 в комплексообразовании с сурьмой (III) участвуют все три карбоксильные группы лимонной кислоты. В соответствии с ранее полученными данными [2] предположено образование биядерного комплекса  $[\text{Sb}_2(\text{HL})_4]^{6-}$ .

1. Д.И. Куликова, Д.М. Куликова. *Вестник Каз. Технол. Ун-та*, 2007, 3, 5-9.
2. Д.И. Куликова, Д.М. Куликова. *Вестник Каз. Технол. Ун-та*, 2007, 2, 26-34.

## ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 8-СЕЛЕНОЛХИНОЛИНА

Зарума Д.Э., Банковский Ю.А., Ашакс Я.В., Силинь Э.Я.

*Институт неорганической химии Рижского технического университета, Саласпилс, Латвия  
nki@nki.lv*

Синтезированы новые органические реагенты: 2-метил-, 3-метил-, 4-метил-, 5-метил-, 6-метил-, 7-метил-8-селенолхинолины [1].

Метильные производные 8-селенолхинолина, также как 8-селенолхинолин, в водных растворах взаимодействуют с катионами металлов с образованием окрашенных внутрикомплексных соединений, большинство которых хорошо экстрагируются органическими растворителями (хлороформ, бензол). Определены условия взаимодействия метильных производных 8-селенолхинолина с ионами Zn, Hg, Tl, Ag, Pb, Ga, In, Sb, Bi, Sn, Mo, As, Au, Cu, Ni, Co, Pt, Pd, Ru, Os, Ir, Rh и исследованы физико-химические свойства внутрикомплексных соединений в хлороформных экстрактах: электронные спектры поглощения, составы, интервалы максимальной экстракции хлороформом [2].

Внутрикомплексные соединения непереходных металлов имеют желтую окраску (максимумы поглощения в области 370 - 425 нм), а комплексы переходных металлов вследствие мезоионного строения - более интенсивную оранжевую, красную или фиолетовую окраску (максимумы поглощения в области 475 - 595 нм).

Введение электронодонорного заместителя - метильной группы в положение 2, 3, 4, 6, 7 в молекуле 8-селенолхинолина вызывает гипсохромное смещение максимумов поглощения комплексов на 10 - 68 нм по сравнению с соответствующими 8-селенолхинолинатами, в отличие от 5-метил-8-селенолхинолинатов, для которых наблюдаются батохромный сдвиг максимумов поглощения (10 - 20 нм). Состав большинства внутрикомплексных соединений, т.е., количество молекул лиганда в комплексе соответствует заряду иона центрального атома. Большинство внутрикомплексных соединений метильных производных 8-селенолхинолина экстрагируются хлороформом из менее кислых растворов, чем соответствующие 8-селенолхинолинаты, что можно объяснить ослабленными кислотными свойствами селенгидрильной группы в метильных производных 8-селенолхинолина по сравнению с таковыми 8-селенолхинолина.

## Секция 2

Синтезирован ряд 2-метил-, 4-метил-, 2,4-диметил-8-селенолхинолиноватов цинка, кадмия, ртути, никеля, сурьмы, висмута, палладия, платины, рутения, родия, осмия, иридия и изучена их цитотоксичность на опухолевых клетках НТ-1080 (фибросаркома человека), МГ-22А (гепатома мыши) и В16 (меланома мыши). Высокой цитотоксичностью обладают комплексы ртути, палладия и осмия. Их токсичность по отношению к нормальным фибробластам мышечных эмбрионов N1H 3T3 зависит от положения и количества метильных групп в хинолиновом кольце и уменьшается в ряду 2-Ме>4-Ме>2,4-Ме<sub>2</sub>.

1. J. Ashaks, E. Silina, D. Zaruma. *Латв. хим. журн.*, 2010, 2, 152-157.
2. Д. Зарума, Я. Ашакс, Э. Силинь. *Латв. хим. журн.*, 2010, 1, 83-84.
3. Э. Лукевиц, И. Шестакова, И. Домрачева, А. Нестерова, Я. Ашакс, Д. Зарума. *Химия гетероцикл. соед.*, 2006, 1, 59-66.

### ПРОИЗВЕДЕНИЕ АКТИВНОСТЕЙ ДИФЕНИЛДИТИОФОСФИНАТОВ МЕТАЛЛОВ

Тураев Х.Х., Эшкурбонов Ф.Б., Пардаев О.Т., Касимов Ш.А., Алимназаров Б.Х.  
 Термезский государственный университет, Термез, Узбекистан  
[hturaev@rambler.ru](mailto:hturaev@rambler.ru)

При изучении растворимости дифенилдитиофосфинатов обнаружено аномальное упрочнение комплексов-произведение активностей уменьшается при замене этилгруппы на электроотрицательную фенильную (табл.1). Эффект упрочнения, по-видимому, связан с перераспределением электронной плотности при замыкании 4-членного цикла металлов. Образование хелатного цикла удлиняет систему сопряжённых связей, что стабилизирует молекулу. Повышение прочности координационной связи с введением в молекулу лиганда электроноакцепторной группы, свидетельствует о значительной роли π-донорно-акцепторной связи в комплексах металлов с арильными дитиокислотами фосфора.

Таблица 1.

Произведение активностей соединений металлов с дитиокислотами фосфора

Соединение	Дитиофосфонаты		Дитиофосфинаты	
	R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O, R' = CH <sub>3</sub>	R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O, R' = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	R = R' = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	R = R' = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
Hg (S <sub>2</sub> PRR') <sub>2</sub>	9,1 · 10 <sup>-33</sup>	1,2 · 10 <sup>-35</sup>	1,8 · 10 <sup>-35</sup>	1,7 · 10 <sup>-39</sup>
Pb (S <sub>2</sub> PRR') <sub>2</sub>	4,8 · 10 <sup>-12</sup>	2,6 · 10 <sup>-15</sup>	4,9 · 10 <sup>-14</sup>	~10 <sup>-19</sup>
Cd (S <sub>2</sub> PRR') <sub>2</sub>	5,5 · 10 <sup>-10</sup>	4,5 · 10 <sup>-12</sup>	1,0 · 10 <sup>-12</sup>	2,8 · 10 <sup>-12</sup>
Tl (S <sub>2</sub> PRR') <sub>2</sub>	-	-	2,9 · 10 <sup>-6</sup>	2,0 · 10 <sup>-9</sup>
Cu (S <sub>2</sub> PRR') <sub>2</sub>	4,8 · 10 <sup>-17</sup>	7,7 · 10 <sup>-19</sup>	7,7 · 10 <sup>-19</sup>	-
Ag (S <sub>2</sub> PRR') <sub>2</sub>	1,3 · 10 <sup>-17</sup>	8,0 · 10 <sup>-19</sup>	9,1 · 10 <sup>-19</sup>	7,2 · 10 <sup>-21</sup>

Из приведённых в таблице 2. данных следует, что чувствительность реакционного центра к влиянию заместителя отличается в соединениях различных металлов. Замена этокси групп на этил вызывает изменение величины L<sub>0</sub> примерно на два порядка в комплексах серебра и только в 3,5 раза в комплексах таллия. Это, по-видимому, обусловлено, как природой металла (электронной конфигурацией, электросродством), так и особенностями кристаллического строения сравниваемых аналогов.

Таблица 2.

Сравнение химической активности лигандов (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>P(S)S<sup>-</sup> и (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>P(S)S<sup>-</sup> в комплексных соединениях с ионами различных металлов

M <sup>n+</sup>	$\sqrt[n]{L_0}$		$\Delta S = \frac{\sqrt[n]{L_{C_2H_5O}}}{\sqrt[n]{L_{C_2H_5}}}$
	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O)PS <sub>2</sub> <sup>-</sup>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )PS <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
Tl <sup>+</sup>	1,0 · 10 <sup>-5</sup>	2,9 · 10 <sup>-6</sup>	3,5
Cd <sup>2+</sup>	1,1 · 10 <sup>-5</sup>	1,0 · 10 <sup>-6</sup>	11
Hg <sup>2+</sup>	1,1 · 10 <sup>-16</sup>	4,4 · 10 <sup>-18</sup>	25
Ag <sup>+</sup>	1,3 · 10 <sup>-16</sup>	9,1 · 10 <sup>-19</sup>	120
Cu <sup>+</sup>	1,1 · 10 <sup>-16</sup>	7,7 · 10 <sup>-19</sup>	140

В ряды комплексов с одним и тем же лигандом металлы по величине L<sub>0</sub> можно расположить в ряды: Co(II) > Ni(II) ≥ Zn(II) > Cd(II) > Pb(II) > Hg(II) и Tl(I) >> Ag(I) ~ Cu(I) >> Au(I), которые соответствуют рядам изменения прочности комплексов этих металлов с серосодержащими лигандами.

## ИК-СПЕКТРЫ МОНОМЕРНЫХ ХЕЛАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

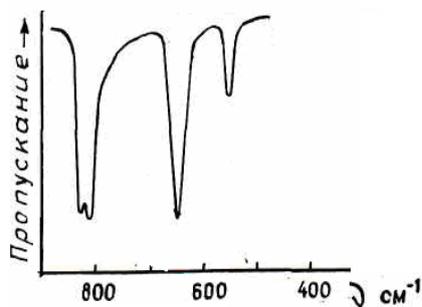
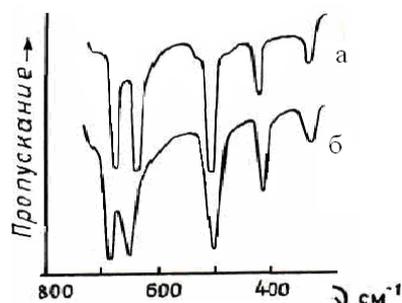
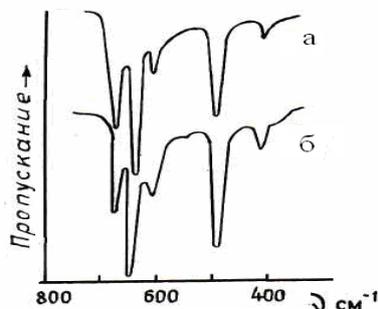
Тураев Х.Х., Изатиллаев Н.А., Касимов Ш.А., Бобомуродов Б.Э., Пардаев О.Т  
 Термезский государственный университет, Термез, Узбекистан,  
[hturaev@rambler.ru](mailto:hturaev@rambler.ru)

Анализ литературных данных не позволяет установить направление и природу сдвига полос поглощения  $\nu(PS)$  при замене О-алкилгруппы на алкил. Поэтому при одинаковых условиях были зарегистрированы ИК-спектры комплексов металлов с О-этил метилдитиофосфоновой, О,О-диэтилдитиофосфонорной и диэтилдитиофосфиновой кислотами.

Рассмотрение ИК-спектров комплексов показывает, что относительно простой вид имеют спектры мономерных хелатов переходных металлов, содержащих 4-х членные циклы  $MSSP$  с примерно равными связями P-S.

В спектрах плоско-квадратных комплексов никеля и палладия (рис. 1-, 2-а,б, 3-а,б.) наблюдаются две узкие симметричные полосы  $\nu(PS)$ . Связи фосфор-сера в хелатах никеля примерно равны. Подобие спектров комплексов никеля и палладия позволяет предложить, что соединения изоструктурны.

Спектр дитиофосфоната родия подобен спектру хелатов никеля и палладия: в области колебаний фосфор-сера наблюдаются две узкие симметричные полосы; отличие состоит в том, что широкая асимметричная полоса  $760\text{ см}^{-1}$  не имеет отчетливо выраженного расщепления, что можно связать с искажением октаэдрической симметрии, которое наблюдается в комплексах трехвалентных родия, хрома и кобальта.

1- рис. ИК-спектр дитиофосфата никеля ( $NiA_2$ ).2-рис. ИК-спектры дитиофосфонатов. а- $NiA_2$ ; б- $PdA_2$ 3 - рис. ИК-спектры дитиофосфинатов. а- $NiA_2$ ; б- $PdA_2$ 

### СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЗОЛОТА(III) С ДИАЛКИЛТИОФОСФОРНЫМИ КИСЛОТАМИ

Тураев Х.Х.,<sup>1</sup> Даминова Ш.Ш.,<sup>2</sup> Изатиллаев Н.А.,<sup>1</sup> Шарипов Х.Т.,<sup>2</sup> Пардаев О.Т.<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Термезский государственный университет, Термез, Узбекистан  
<sup>2</sup>Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан  
[hturaev@rambler.ru](mailto:hturaev@rambler.ru)

В работе синтезированы комплексные соединения Au (III) с дипропил-, диизобутил- и диизопентилтиофосфорными кислотами. Синтез комплексов проводили по следующей методике:  $[Au ((C_3H_7O)_2POS)_3]$  образуется при добавлении по каплям раствора 0,354г (0,005 моля) лиганда в 10 мл воды к 0,17г  $HAuCl_4$  (0,005 моля), растворенному в 10 мл воды при интенсивном перемешивании. После часового отстаивания образовавшийся желтый осадок отделяли от маточного раствора, промывали несколько раз водой. Осадок растворяли в горячем спирте и несколько раз отфильтровывали через

плотный фильтр. Спиртовой фильтрат выпаривали на воздухе при комнатной температуре. Образовавшийся желтый комплекс сушили в вакуумном эксикаторе.  $T_{пл}=113-1140\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

$[\text{Au}((i\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{POS})_3]$  и  $[\text{Au}((i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{O})_2\text{POS})_3]$  синтезировали аналогично предыдущему при взаимодействии водных растворов  $\text{HAuCl}_4$  и калиевой соли диизобутил- и диизопентилтиофосфорной кислоты, взятых в избытке. Температуры плавления  $120-121^{\circ}\text{C}$  и  $134-135^{\circ}\text{C}$ , соответственно.

По данным элементного анализа, рассчитан состав для комплексов золота с лигандами  $\text{Au:L}=1:3$ . Содержание золота в комплексах определяли атомно-абсорбционным методом. Все синтезированные комплексы хорошо растворяются в неполярных органических растворителях. Они не растворимы в воде, в холодном спирте. ИК-спектры комплексов  $\text{Au(III)}$  с алкилтиофосфатами в целом идентичны. Как и следовало ожидать, координация лиганда существенно не сказывается на частотах  $\text{P-O-C}$  группы этих комплексов. Полосы валентного колебания группы  $\nu\text{P=O}$  в комплексах золота расщепляются на две составляющие и они становятся шире и менее интенсивными, чем полосы  $\nu\text{P=O}$  колебаний в соответствующих лигандах. Это объясняется тем, что образуется связь между кислородом тиофосфатной группы и ионом металла, а это, в свою очередь, приводит к понижению силовой постоянной связи  $\text{P=O}$ . Существенным образом меняется также полоса в области колебаний связи  $\nu\text{P=S}$ . Частоты валентных колебаний связи  $\nu\text{P=S}$  смещены в комплексах на  $65-70\text{ см}^{-1}$ . Анализ изменения характера ИК-спектров и сравнение их с лигандами позволяет сделать вывод, что диалкилтиофосфатная группа координируется с золотом и по сере и по кислороду, при этом эти комплексы имеют мезомерное строение с более выраженным тионным характером.

В электронном спектре поглощения этанольного раствора комплекса  $[\text{Au}((i\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{POS})_3]$  наблюдается одна слабая полоса при  $315\text{ нм}$ , которая отнесена к запрещенному по спину переходу. Для электронных спектров  $\text{Au(III)}$  спектры переноса заряда обычно перекрывают  $d-d$  переходы, однако в спектре комплекса наблюдается интенсивная ППЗ при  $270\text{ нм}$ , характерная для иона  $\text{Au}$  в степени окисления  $+3$ . В ПМР-спектре наблюдается слабополюное смещение триплетного сигнала  $\text{OCH}_2$ -груп на  $0,12-0,20\text{ м.д.}$  и расщепление его на два набора сигналов в мультиплет, что свидетельствует об неэквивалентности лигандов в составе комплекса. Мультиплет  $\text{CH}$  группы и дублет  $\text{CH}_3$ -групп наблюдается при  $1,93$  и  $0,90\text{ м.д.}$  По совокупности спектральных данных для соединения может быть предложена димерная либо полимерная структура с мостиковыми молекулами лиганда.

## СИНТЕЗ И СТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ 5-НИТРО, 2-АЦЕТАМИДО БЕНЗОАТО $\text{Mn(II)}$ И ЕГО ПИРИДИНОГО АДДУКТА

Рзаева М.Ф.<sup>1</sup>, Мовсумов Э.М.<sup>2</sup>, Лысенко К.А.<sup>3</sup>,

<sup>1</sup>Гянджинский государственный университет, Гянджа, Азербайджан

<sup>2</sup>Азербайджанский государственный аграрный университет, Гянджа, Азербайджан  
[Elman1@mail.ru](mailto:Elman1@mail.ru)

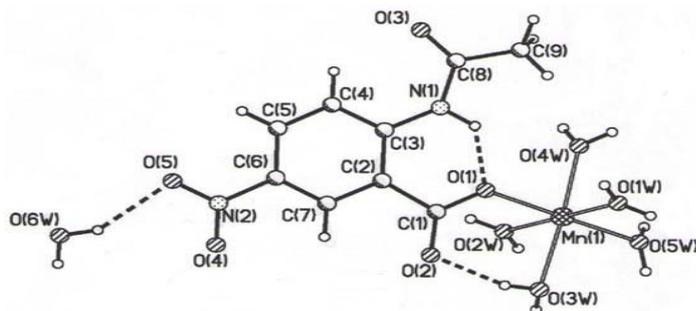
<sup>3</sup>Институт элементоорганических соединений, РАН, Москва, Россия

Взаимодействием горячих растворов ( $50-60^{\circ}\text{C}$ ) 5-нитро, 2-ацетамидо бензоата натрия и  $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в мольном соотношении 2:1 выпадали светло коричневые осадки. После фильтрации из маточного раствора через сутки выпадали игольчатые кристаллы в составе  $(5\text{-NO}_2, 2\text{-CH}_3\text{CONH-C}_6\text{H}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Синтезированный аква комплекс хорошо растворяется в пиридине и получено монокристаллы нового аддуктного комплекса  $\text{Mn(II)}$ .

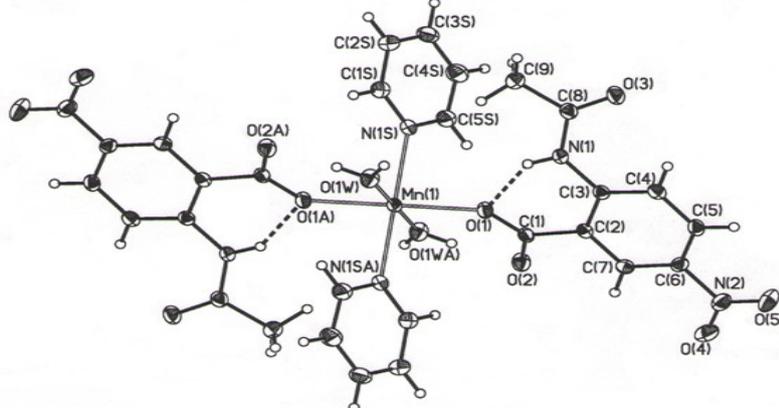
Проведено рентгеноструктурное исследование (автоматический дифрактометр Bruker APEX CCD) аква комплекса  $\text{Mn(II)}$  и его пиридинового аддукта.

Кристаллографические характеристики аква комплекса  $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{MnN}_4\text{O}_{17}$ :  $a=18,0093(13)$ ,  $b=6,7493(5)$ ,  $c=23,3690(17)\text{ \AA}$ ,  $\beta=111,796(5)^{\circ}$ ,  $Z=4$ ,  $d_{\text{выч.}}=1,581\text{ г/см}^3$ , Пр.гр.  $\text{P21/c}$ ,  $R=0,0409$ .



Как видно из рисунка центральный атом Mn координируется карбоксильной группой по монодентатному типу и с помощью пятью молекулами воды дополняя полиэдра искаженного октаэдра.

Кристаллографические данные пиридинового аддукта –  $C_{28}H_{28}MnN_6O_{12}$  :  $a=10,5030(6)$ ,  $b=18,6731(10)$ ,  $c=7,7655(4)\text{\AA}$ ;  $\beta=100,654(5)^\circ$ ,  $Z=2$ ,  $d=1,543\text{ г/см}^3$ , Пр.гр.  $P2_1/c$ ,  $R=0,0316$ .



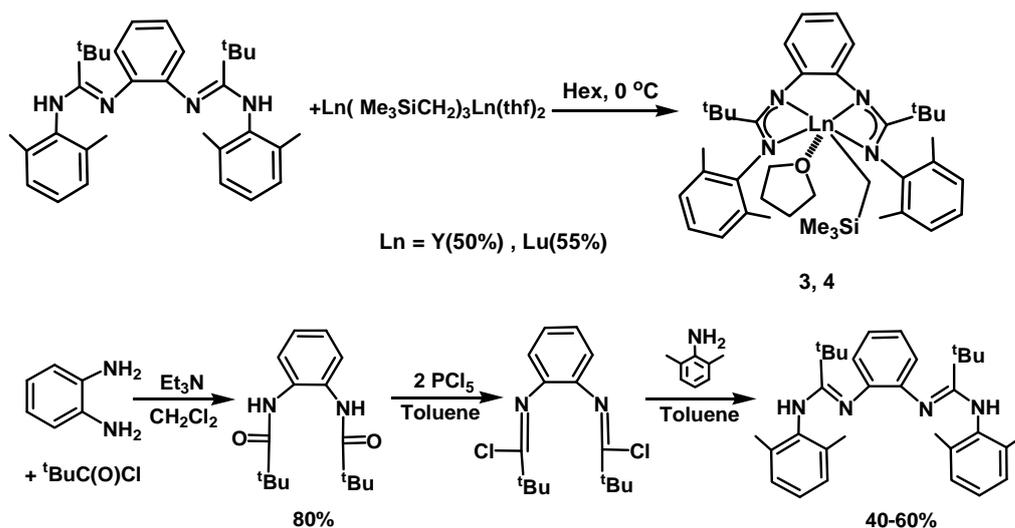
Как видно из рисунка атом Mn координирован двух карбоксилатных групп по монодентатному типу, двумя азотами двух пиридиновых молекул и с помощью двух атомов кислорода молекулы воды образует искаженный октаэдр.

### АЛКИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ИТТРИЯ И ЛЮТЕЦИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ БИСАМИДИНАТНЫЕ ЛИГАНДЫ С ЖЕСТКИМ ОРТО-ФЕНИЛЕНОВЫМ ЛИНКЕРОМ

Толпыгин А.О., Скворцов Г.Г., Черкасов А.В., Шавырин А.С., Трифонов А.А.

Учреждение Российской академии наук Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, [toao2@vandex.ru](mailto:toao2@vandex.ru)

Бисамидинатные лиганды, благодаря легкости модификации их электронных и стерических свойств, а также возможностям дизайна координационного окружения атома металла, нашли широкое применение в металлоорганической и координационной химии. Нами синтезированы новые бисамидины, связанные жестким орто-фениленовым линкером.



По реакциям трисалкильных производных  $Ln(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$  ( $Ln = Y, Lu$ ) с **2** были получены соответствующие бисамидинаталкильные комплексы **3** и **4**. Строение комплексов установлено методом рентгеноструктурного анализа и ЯМР.

Нами было установлено, что алкильный комплекс **4** не вступает в реакцию метатезиса Lu-C связи с  $PhSiH_3$  и  $H_2$  и демонстрирует исключительную термическую устойчивость.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 08-03-00391-а, 11-03-00555.

## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВОГО ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТА С ГЕТЕРОПОЛИАНИОНОМ [Cu<sub>3</sub>Na<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>(α-TeW<sub>9</sub>O<sub>33</sub>)<sub>2</sub>]<sup>7-</sup>

Гуцул Т. Д.<sup>1,2</sup>, Димогло А.С.<sup>1</sup>, Петренко П. А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт прикладной физики АН РМ, Кишинев

<sup>2</sup>Институт электронной инженерии и нанотехнологий АН РМ, Кишинев

Полиоксиметаллаты (ПОМ) привлекают внимание исследователей благодаря широкому их использованию в различных областях материаловедения, аналитической химии, катализа, медицины, биологии. ПОМ позволяют моделировать и изучать физико-химические свойства гибридных материалов на их основе. Нами синтезировано и определено строение ПОМ методом РСА (Oxford Xcalibur-CCD, Mo K<sub>α</sub> излучение, λ = 0.71073 Å) при температуре 291К, предварительный состав которого {Na<sub>7</sub>[Cu<sub>3</sub>Na<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>(α-TeW<sub>9</sub>O<sub>33</sub>)<sub>2</sub>]}·13H<sub>2</sub>O.

Кристаллы принадлежат к орторомбической сингонии, пр. гр. *Pmc2<sub>1</sub>*, и имеют параметры элементарной ячейки a = 19.6509(5), b = 18.0851(4), c = 25.7091(8) Å, α = β = γ = 90°, V = 9136.7(4) Å<sup>3</sup>. Кристаллическая структура ионного типа и построена из анионов со структурой сэндвич-типа [Cu<sub>3</sub>Na<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>(α-TeW<sub>9</sub>O<sub>33</sub>)<sub>2</sub>]<sup>7-</sup> (рис. 1), представляющих собой два аниона Кеггина (α-TeW<sub>9</sub>O<sub>33</sub>)<sup>8-</sup> координированных к трем атомам меди и трех фрагментах {Na(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>}, занимающих оставшиеся вакантными координационные места, катионов Na<sup>+</sup> и молекул воды. Центральный фрагмент (пояс) полианиона образован тремя атомами меди, имеющими искаженное квадратно-пирамидальное окружение - CuO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O) и тремя атомами натрия координированными 8 атомами кислорода NaO<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. Среднее расстояние Cu - O<sub>eq</sub> = 1.94 Å и Cu - O<sub>ax</sub> = 2.26 Å. В работах [1,2] средние значения аналогичных связей равны 1.93 Å и 2.26 Å соответственно. Экваториальные углы O-Cu-O изменяются в интервале от 87.4° до 91.0° в [1,2] от 89.5° до 90.5°.

1. Ulrich Kortz, Masha G.Savelieff, Nisrine A.Al Kadi, Ashley C. Stowe, Naresh S. Dalal, Johan van Tol, and Bassem S. Bassil *Inorg. Chem.*, **2001**, 40 (18), 4747-4749.
2. Ulrich Kortz, Saritha Nellutla, Ashley C. Stowe, Naresh S. Dalal, Johan van Tol, and Bassem S. Bassil *Inorg. Chem.*, **2004**, 43 (1), 144-154.

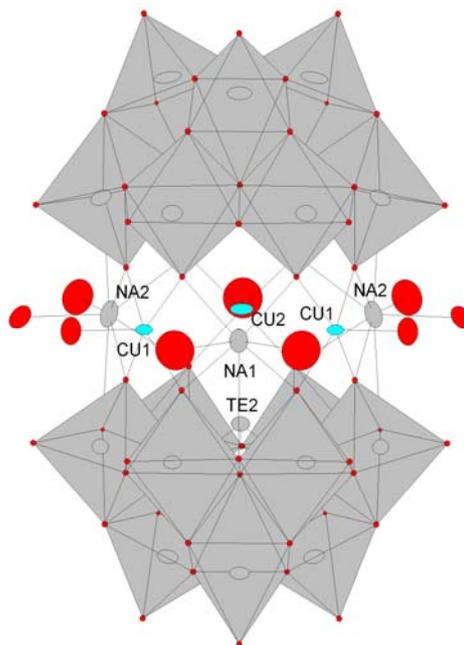


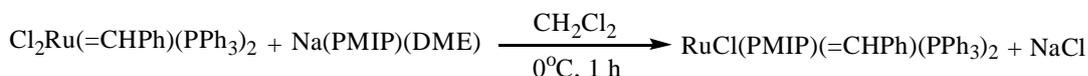
Рис. 1. Строение аниона [Cu<sub>3</sub>Na<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>(α-TeW<sub>9</sub>O<sub>33</sub>)<sub>2</sub>]<sup>7-</sup>

## СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА КАРБЕНОВОГО КОМПЛЕКСА РУТЕНИЯ С ПИРАЗОЛОНАТНЫМ ЛИГАНДОМ

Платонова Е.О., Бочкарев Л.Н., Абакумов Г.А.

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

Карбеновые комплексы рутения типа X<sub>2</sub>Ru(=CHPh)(L)<sub>2</sub> (L = R<sub>3</sub>P, H<sub>2</sub>Mes), синтезированные Граббсом, являются активными катализаторами различных реакций метатезиса олефинов. Зависимость каталитической активности комплексов от природы нейтрального лиганда L подробно изучена. Влияние природы анионного заместителя X на каталитические свойства комплексов значительно менее исследовано. В литературе крайне ограничены сведения о карбеновых комплексах рутения с анионными β-дикетонатными заместителями. В настоящей работе нами синтезирован новый карбеновый комплекс рутения с пиразолонатным лигандом Cl(PMIP)Ru(=CHPh)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (HPMIP = 1-фенил-3-метил-4-изобутирил-5-пиразолон):

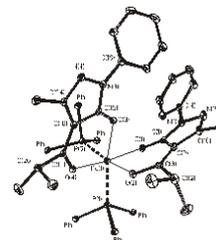
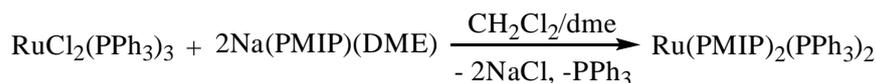


Соединение выделено с выходом 50 % в виде устойчивого на воздухе темно-зеленого кристаллического вещества. Характерный сигнал карбенового протона в <sup>1</sup>H ЯМР имеет значение хим. сдвига 17,47 м.д.

(триплет,  $J_{PH} = 14.0$  Гц). Каталитическая активность комплекса в метатезисной полимеризации норборнена сопоставима с активностью известного катализатора  $Cl_2Ru(=CHPh)(PPh_3)_2$ .

Известно, что карбеновый комплекс  $Cl_2Ru(=CHPh)(PPh_3)_2$  легко образуется при взаимодействии фосфинового производного  $RuCl_2(PPh_3)_3$  с фенилдиазометаном. При попытке использовать в этой реакции в качестве исходного реагента комплекс рутения с пиразолонатными лигандами  $Ru(PMIP)_2(PPh_3)_2$  было установлено, что он не реагирует с фенилдиазометаном и не образует карбеновых комплексов рутения.

Пиразолонатное производное  $Ru(PMIP)_2(PPh_3)_2$  получено реакцией фосфинового комплекса с пиразолонатом натрия. Строение соединения установлено методом РСА.



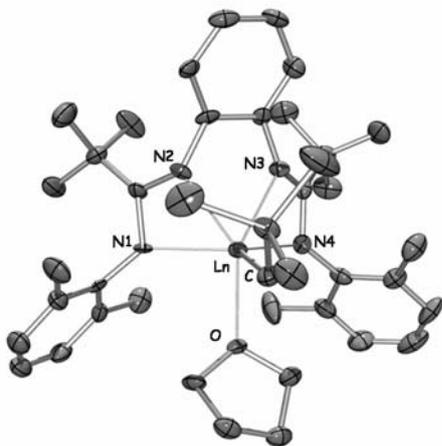
Следует отметить, что комплекс  $Ru(PMIP)_2(PPh_3)_2$  в индивидуальном состоянии проявляет каталитическую активность в метатезисной полимеризации норборнена и образует с низким выходом высокомолекулярный полинорборнен.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОГО ДОДЕКАВОЛЬФРАМОФОСФАТА НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Кириченко О.А.<sup>1</sup>, Казиев Г.З.<sup>1</sup>, Сташ А.<sup>2</sup>, Соловьева Е.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Московский педагогический государственный университет, Москва

<sup>2</sup> Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова г. Москва  
conf-chugaev@isc-ras.ru



Гетерополисоединения (ГПС) - это один из необычных и интересных в теоретическом отношении класс координационных соединений, которые относятся к полилигандным соединениям. В настоящее время перспективным направлением является моделирование, синтез и определение структурных характеристик новых гибридных материалов, получаемых в результате сборки органических и неорганических составных блоков. Создание подобных органо-неорганических соединений открывает новые области исследований в химии материалов, в основе которых лежит связь органической и неорганической химии. В качестве органического блока была выбрана пиридин-3-карбоновая кислота более известная как никотиновая или витамин В<sub>3</sub>, или витамин РР, участвующая во многих окислительных реакциях живых клеток. Синтез проводили в

горячей воде при температуре 50°C, мольное соотношение реагентов 1:1 (никотиновая кислота : гетерополиокислота). Химический состав полученного соединения  $(C_6NO_2H_5)_2 [HPW_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O$  установили масс-спектральным методом, а наличие кристаллизационной воды – ТГА. Соединение  $(C_6NO_2H_5)_2 [HPW_{12}O_{40}] \cdot 2 H_2O$  было исследовано с помощью ЯМР-, ИК-спектроскопии, термогравиметрии.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили на дифрактометре Bruker D8 (Mo-K $\alpha$  излучения,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $\beta$ -фильтр). Соединение кристаллизуется в гексагональной сингонии с пространственной группе R-3. Параметры элементарной ячейки:  $a = 33,015(6)$ ,  $b = 33,015(6)$ ,  $c = 12,010(2)$  Å,  $\alpha = 90,00(3)^\circ$ ,  $\beta = 90,00(3)^\circ$ ,  $\gamma = 120,00(3)^\circ$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 4,169$  г/см<sup>3</sup>,  $M = 3162,45$ ,  $Z = 9$ ,  $V = 11337,00(4)$  Å<sup>3</sup>,  $F(000) = 12366$ .

Изучаемая структура состоит из изолированного кислого комплексного гетерополианиона  $[HPW_{12}O_{40}]^{3-}$ , двух органических катионов  $(C_6NO_2H_5)^+$  и двух молекул кристаллизационной воды. Основу ГПА  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$  составляют 12 искаженных металл-кислородных октаэдров  $\{WO_6\}$ , которые распределены по четырем треугольным блокам  $\{W_3O_{13}\}$  и связанным между собой общими вершинами. Атомы вольфрама смещены из экваториальной плоскости своих октаэдров к концевым атомам кислорода. В

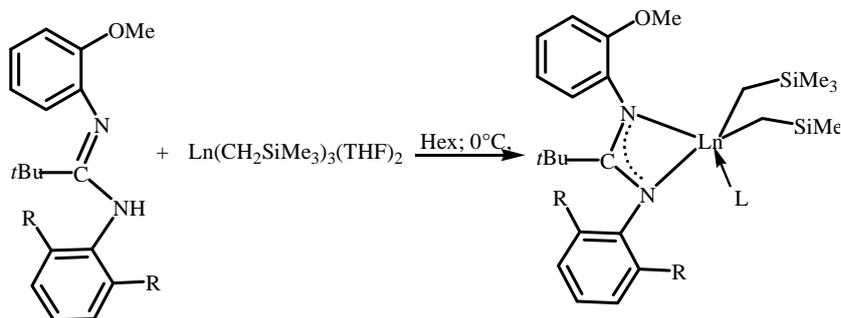
каждом из двенадцати октаэдре  $\{WO_6\}$  имеется по одному концевому атому  $O_k$ , в *транс*-положении к которому находится четырежды мостиковый атом кислорода ( $\mu_4-O$ ), связывающий три соседних октаэдра с атомом фосфора центральной группы  $\{PO_4\}$ . Октаэдр  $\{WO_6\}$  содержит также четыре мостиковых атома  $O_{\mu 2}$ , два из которых связывают атомы W одной триады, два других - соседних триад. Первые участвуют в сочленении октаэдров одной триады по общему ребру, вторые – соседних триад по общим вершинам. Вследствие двух способов связи октаэдров – по вершинам и по ребрам – в ГПА образуются кислородные мостики W–O–W двух типов: 12 почти линейных и 12 изогнутых. В центре аниона располагается гетероатом – фосфор, который находится в тетраэдрическом окружении атомов кислорода ( $O_{12}$ ,  $O_{13}$ ,  $O_{14}$  и  $O_{14\#}$ ), каждый из которых ковалентно связан с тремя атомами вольфрама искаженных октаэдров  $WO_6$ . Средние межатомные расстояния составляют: P– $O_{\mu 4}$  (1,535 Å), W– $O_k$  (1,685 Å), W– $O_{\mu 4}$  (2,440 Å), W– $O_{\mu 2}$  (1,904 Å). Связь между ГПА и катионами пиридина осуществляется посредством электростатического взаимодействия и за счет образования водородных связей.

### БИСАЛКИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ИТТРИЯ И ЛЮТЕЦИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ТРИДЕНТАТНЫМИ АМИДИНАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

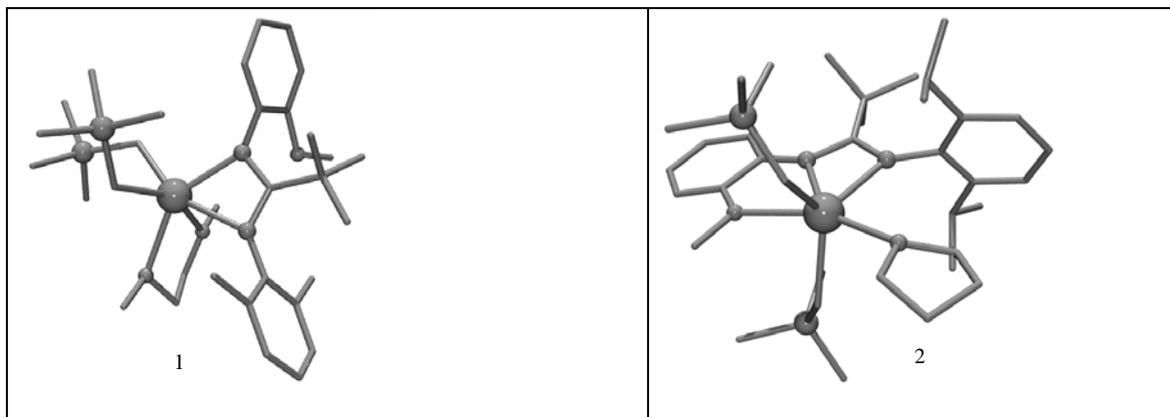
Радьков В.Ю., Скворцов Г.Г., Баранов Е.В., Яковенко М.В., Трифонов А.А.

Учреждение Российской академии наук Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, radkovnet@rambler.ru

Диалкильные комплексы редкоземельных металлов привлекают внимание в качестве стартовых соединений для получения катион-алкильных производных, являющихся активными катализаторами полимеризации и сополимеризации олефинов. Нами были получены новые тридентатные амидинатные лиганды содержащие в боковой цепи дополнительную донорную группу. Диалкильные комплексы были получены по реакции трисалкильных производных  $Ln(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$  ( $Ln = Y, Lu$ ) с прото-формой лиганда. Было установлено, что диалкильный комплекс иттрия (2) устойчив и не показывает признаков распада в растворе  $C_6D_6$  при комнатной температуре в течение месяца.



R = Me, *i*Pr; L = THF, DME; Ln = Y (57 %), Lu (72 %, 50 %)



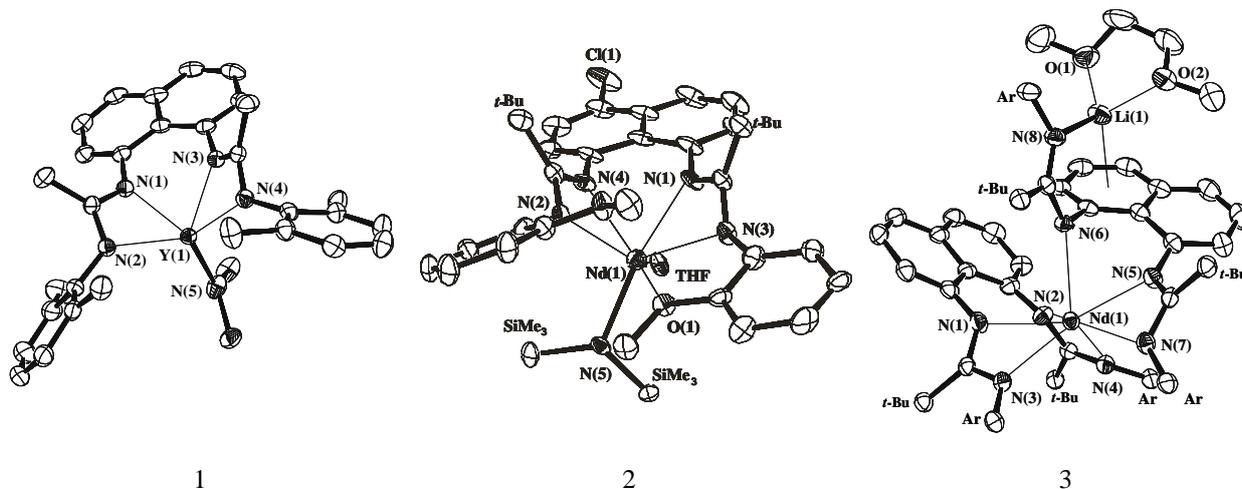
Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 08-03-00391-а, 11-03-0055.

## АМИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ С ПОЛИДЕНТАТНЫМИ АНСА-СВЯЗАННЫМИ БИС(АМИДИНАТНЫМИ) ЛИГАНДАМИ

Яковенко М.В., Черкасов А.В., Фукин Г.К., Трифонов А.А.

*Учреждение Российской академии наук Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, yakovenkov@yandex.ru*

Амидные комплексы редкоземельных металлов, содержащие амидинатные и анса-связанные бис(амидинатные) лиганды являются эффективными инициаторами полимеризации циклических эфиров. С целью синтеза амидных комплексов лантаноидов, содержащих объемные дианионные бис(амидинатные) лиганды  $[1,8\text{-C}_{10}\text{H}_6\{\text{NC}(t\text{Bu})\text{N-2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\}_2]^{2-}$  ( $\text{BAD}^{\text{Me}}$ ) и  $[1,8\text{-C}_{10}\text{H}_6\{\text{NC}(t\text{Bu})\text{N-2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\}_2]^{2-}$  ( $\text{BAD}^{\text{OMe}}$ ) с жестким нафталиновым линкером между NCN фрагментами, были проведены реакции динатриевых солей бис(амидинов) ( $\text{BAD}^{\text{Me}}\text{Na}_2$ ,  $\text{BAD}^{\text{OMe}}\text{Na}_2$ ) с дихлоридами лантаноидов производными  $\text{Cl}_2\text{LnN}(\text{SiMe}_3)_2$  ( $\text{Ln} = \text{Y, Sm, Nd}$ ). Реакции легко проходят в тетрагидрофуране при комнатной температуре, приводя к образованию амидных ( $\text{BAD}^{\text{Me}}\text{YN}(\text{SiMe}_3)_2$  (**1**),  $[1,8\text{-C}_{10}\text{H}_5\text{Cl}\{\text{NC}(t\text{Bu})\text{N-2-MeO-C}_6\text{H}_3\}_2]\text{NdN}(\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$  (**2**) и гетеробиметаллических  $\text{BAD}^{\text{Me}}\text{NdBAD}^{\text{Me}}\text{Li}(\text{DME})$  (**3**),  $[1,8\text{-C}_{10}\text{H}_5\text{Cl}\{\text{NC}(t\text{Bu})\text{N-2-MeOC}_6\text{H}_3\}_2]\text{SmBAD}^{\text{Me}}\text{Li}(\text{DME})$  (**4**) комплексов лантаноидов. Методом РСА было установлено, что комплекс **3** содержит два бис(амидинатных) лиганда, один из которых является мостиковым и соединяет атом лантаноида с атомом лития. Атом лития в комплексе **3** координирован  $\pi$ -системой нафталинового кольца по  $\mu^3$ -типу, атомом азота амидинатного фрагмента и молекулой диметоксизтана. Комплекс **4** имеет аналогичное строение, однако в этом случае происходит хлорирование одного бис(амидинатного) лиганда в пара-положении нафталинового линкера. Хлорирование нафталинового мостика наблюдается так же при попытке синтеза амидного комплекса неодима **2** с бис(амидинатным) лигандом  $\text{BAD}^{\text{OMe}}$ , содержащим дополнительные метоксидные донорные группы. Интересно отметить, что в соединении **2** происходит координация атома кислорода одной OMe группы на атом неодима.



*Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (Грант № 08-03-00391-а).*

## HOMO- AND HETEROFUNCTIONAL MULTIDENTATE LIGANDS CONTAINING AS/AS, AS/S, AS/O, AS/P, S/S AS DONOR ATOMS

Silaghi-Dumitrescu Luminita

*Department of Chemistry, "Babes-Bolyai" University, Cluj-Napoca, Romania*

*lusi@chem.ubbcluj.ro*

Homo- and heterofunctional multidentate ligands and in some cases the hemilability in various applications was in our attention in the last decade. Ligands containing As/As, As/S, As/O, As/P, P/S, S/S as donor atoms and their metallic and organometallic complexes pointed out a wide structural diversity illustrating the chemistry of these types of ligands. The synthesis and reactivity of diarsenic(III)oxides and sulfides, arsanylarylthiolates and arsanylphenolates ligands, phosphanylthiolate ligands and dithioarsinates towards Transition Metals as Ni(II), Pd(II), Pt(II), Rh(III) and Main Groups Metals Ga(III), In(III), Sb(III), Bi(III) will be discussed.

## ДЕПРОТОНИРОВАНИЕ ПИРАЗОЛА И ЕГО АНАЛОГОВ КАРБОКСИЛАТАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

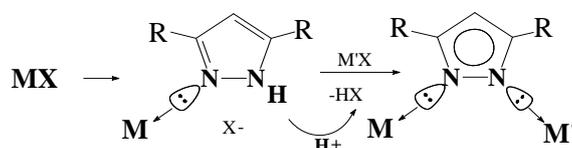
Нефедов С.Е.

*Институт общей и неорганической химии им. С.Н. Курнакова Российской академии наук,*

*Москва, Россия*

*snef@igic.ras.ru*

В докладе обсуждаются результаты систематических исследований превращений пиразола и его аналогов в присутствии карбоксилатов 3-d переходных металлов, в первую очередь, закономерности реакции депротонирования пиррольных фрагментов пиразолов, приводящей к образованию пиразолат-анионов, формирующих пиразолат-мостиковые би- и полиядерные комплексы, состав и строение которых определяется природой переходного металла, донорной способностью заместителя в карбоксилат-анионе и используемом пиразоле, а также условиями проведения реакции.



*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, Президиума и Отделения химии и наук о материалах Российской академии наук*

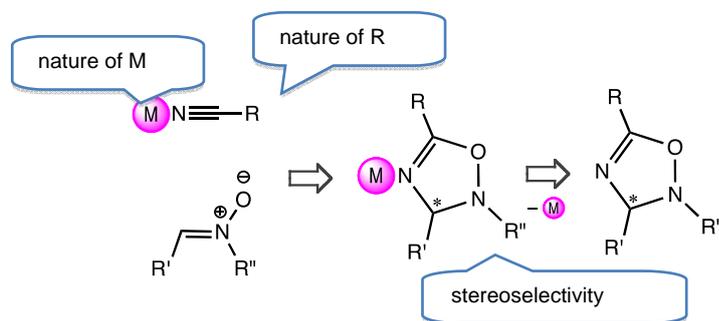
## METAL-MEDIATED 1,3-DIPOLAR CYCLOADDITION TO NITRILE SPECIES

Bokach N.A.<sup>1</sup>, Kukushkin V.Y.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russia bokach@nb17701.spb.edu*

Cycloaddition reactions represent one of the most important methods for generating cyclic systems of different sizes, from three-membered to macrocyclic. With reactive starting materials, these reactions can proceed without any additional external impact. Otherwise, the cycloaddition should be promoted by either physical (elevated pressure, intense heating, microwave irradiation, UV irradiation and sonication) or chemical methods. The latter include catalysis with Lewis acids and the coordination to a metal centre. A promising method for enhancing the reactivity of the dipole–dipolarophile couple is the introduction of a metal into the reaction system. The role of the metal is not reduced only to activation of relatively inert organic substrates but may also enhance the chemo-, regio- and stereoselectivity of the reaction and stabilize the cycloaddition product. In 1,3-dipolar cycloadditions, nitriles exhibit relatively low reactivity as compared to other dipolarophiles. Reactions of coordinated or free nitriles are limited to a relatively small number of 1,3-dipoles. In the past decade, the reactivity of coordinated nitriles with respect to nucleophilic and electrophilic reagents and also to 1,3-dipoles is being actively studied. Accumulated data on the reaction of 1,3-dipoles (e.g., nitrones) with substrates containing a metal-activated C≡N group allow to summarize and to categorize factors that determine the cycloaddition to nitriles bound to a metal centre.

The results of these studies are discussed in framework of this report. Special attention is focused on the choice of metal centre for nitrile activation, dependence of cycloaddition rate on the nature of substituent R in RCN and stereoselectivity of 1,3-dipolar cycloaddition of nitrones (Scheme) [1–3].



This project has been supported by the Russian Fund for Basic Research (grant 11-03-00262) and Federal Grant-in-Aid Program “Human Capital for Science and Education in Innovative Russia” (Governmental Contract No. P1294 from 09.06.2010). The Saint-Petersburg State University is thanked for a research grant (2011–2013)

1.N.A. Bokach. *Russ. Chem. Rev.*, 2010, **79**, 104–116.

2.N.A. Bokach, V.Yu. Kukushkin. *Russ. Chem. Rev.*, 2005, **74**, 153–170.

3.N.A. Bokach, I.A. Balova, M. Haukka, V.Yu. Kukushkin. *Organometallics*, 2011, **30**, 378–386.

## МЕТОД РАЗЛИЧЕНИЯ ГОМОГЕННОГО МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНОГО КАТАЛИЗА И КАТАЛИЗА НА ПОВЕРХНОСТИ НА ПРИМЕРЕ РЕАКЦИЙ С-С СОЧЕТАНИЯ

Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В.

ГОУ ВПО «Иркутский государственный университет», Иркутск, Россия

aschmidt@chem.isu.ru

В настоящее время разными авторами обосновываются взаимоисключающие гипотезы о гомогенном, гетерогенном и наноразмерном механизмах катализа реакций кросс-сочетания. Сложность различения механизмов в этих реакциях обусловлена однозначно доказанным фактом протекания интенсивных процессов растворения гетерогенных форм катализатора, вызванных окислением металлического палладия арилгалогенидом, с одной стороны, и термодинамически обусловленной агрегацией его растворимых форм с другой. Это приводит к возникновению в системе сразу нескольких сложных образом сопряженных процессов превращения катализатора. Как результат у исследователей, придерживающихся противоположных точек зрения, появляется возможность подвергнуть обоснованному сомнению практически все появившиеся за последнее десятилетие гипотезы о природе катализа реакций сочетания. Основой всех гипотез о типе механизма катализа являлись традиционные подходы, базирующиеся на данных электронной микроскопии, спектроскопических исследованиях, в том числе, методах *in situ* и *operando* спектроскопии, а также результатах тестирования реакций на гомогенность-гетерогенность (фильтрация, центрифугирование реакционной смеси, добавки селективно действующих ядов). При этом к реакциям сочетания не применялись кинетические методы, использующие измерение дифференциальной селективности каталитической системы.

Нами предлагается метод различения гомогенного и гетерогенного механизмов катализа, основанный на комбинации метода конкурирующих реакций и методов, используемых в теории динамических систем (анализ фазовых траекторий конкурирующих реакций).

Суть метода заключается в исследовании закономерностей влияния параметров процесса (природы и концентрации предшественника катализатора, субстратов, добавок) на вид фазовых траекторий реакций конкурирующих субстратов. Несовпадение фазовых траекторий при варьировании природы предшественника катализатора или других параметров является однозначным свидетельством изменения природы каталитически активных соединений, дающих доминирующий вклад в превращение субстратов. С другой стороны, совпадение фазовых траекторий является доказательством неизменности природы катализатора.

Важно отметить, что совпадение фазовых траекторий может происходить на фоне значительного изменения абсолютных каталитических активностей, являющихся традиционно измеряемым параметром в кинетических исследованиях, поскольку активность, в отличие от селективности, кроме природы каталитически активных соединений определяется также и их концентрацией.

В докладе обсуждаются полученные с применением предлагаемого метода экспериментальные данные для наиболее интенсивно исследуемых реакций сочетания арилгалогенидов с алкенами (реакция Мицороки-Хека) и с арилборными кислотами (реакция Сузуки-Мияуры), а также сочетания с реактивами Гриньяра (реакция Кумады-Кориу).

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.» (ГК № П1344)

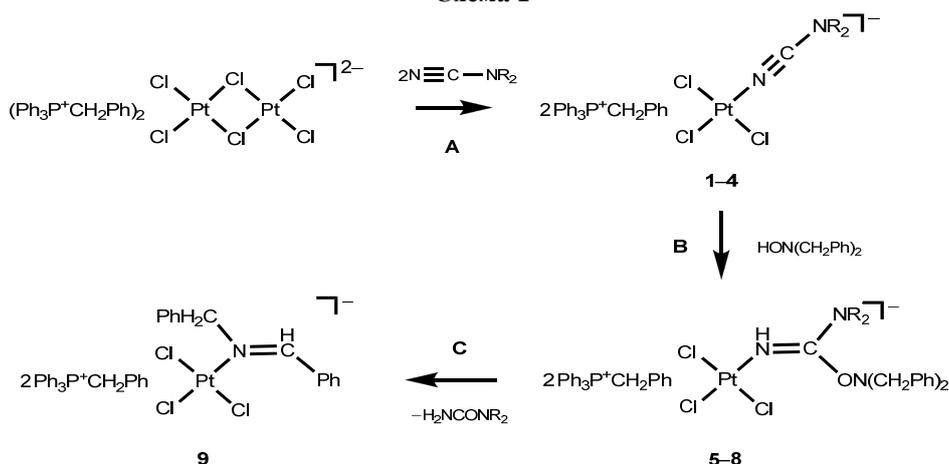
## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ПЛАТИНАПРОМОТИРУЕМОГО СОЧЕТАНИЯ ДИАЛКИЛЦИАНАМИДОВ И ГИДРОКСИЛАМИНОВ

Анисимова Т.Б., Лузянин К.В., Бокач Н.А., Кукушкин В.Ю.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
lucky\_nord@mail.ru

При взаимодействии биядерного комплекса платины(II)  $(\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph})_2[\text{Pt}_2\text{Cl}_6]$  с различными диалкилцианамидами  $\text{NCNR}_2$  при температуре 110–125 °С был получен ряд ранее не известных комплексов платины(II)  $(\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph})[\text{PtCl}_3(\text{NCNR}_2)]$  (Схема, путь А;  $\text{R}_2 = \text{Me}$  **1**,  $\text{Et}$  **2**,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  **3**,  $\text{C}_5\text{H}_{10}$  **4**). При взаимодействии соединений **1–4** с гидроксиламином  $\text{HON}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$  были получены комплексы  $(\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph})[\text{PtCl}_3\{\text{NH}=\text{C}(\text{NR}_2)(\text{ON}(\text{CH}_2\text{Ph})_2)\}]$  ( $\text{R}_2 = \text{Me}$  **5**,  $\text{Et}$  **6**,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  **7**,  $\text{C}_5\text{H}_{10}$  **8**) (Схема, путь В).

Схема 1



Соединения **5–8** неустойчивы при комнатной температуре и через 1–4 часа полностью превращаются в соответствующие замещённые мочевины  $\text{H}_2\text{NCONR}_2$  и ранее не известный комплекс платины(II)  $(\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph})[\text{PtCl}_3\{\text{N}=\text{C}(\text{Ph})(\text{ON}(\text{CH}_2\text{Ph})_2)\}]$  (**9**, Схема, путь С).

Все полученные соединения были охарактеризованы с помощью комплекса физико-химических методов анализа (СНН-элементный анализ, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , ИК, ЭСМС и РСА).

В докладе обсуждается кинетика присоединения гидроксилamina к монодиалкилцианамидным комплексам платины(II) **1–4** и проводится сравнение с кинетическими данными, ранее полученными для аналогичного комплекса с нитрилом  $(\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph})[\text{PtCl}_3(\text{NCEt})]$  [1].

Докладчики благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (гранты 11-03-00262 и 09-03-00065), Санкт-Петербургский государственный университет (грант 2011–2013) и Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT), Португалия (проект PTDC/QUI-QUI/098760/2008) за финансовую поддержку.

1. K.V. Luzyanin, V.Y. Kukushkin, A.D. Ryabov, M. Naukka, A.J.L. Pombeiro. *Inorg. Chem.* 2005, **44**, 2944.

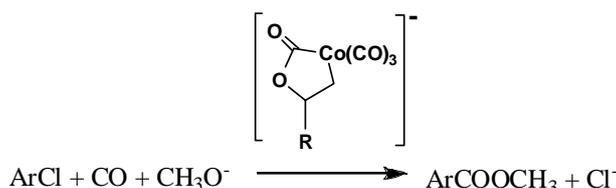
## КАТАЛИЗ КАРБЕНИЛИРОВАНИЯ АРИЛХЛОРИДОВ АНИОННЫМИ КОБАЛЬТЦИКЛИЧЕСКИМИ КОМПЛЕКСАМИ

Боярский В.П.

Санкт-Петербургский государственный университет, С.-Петербург, Россия  
vadimpb@yahoo.com

Синтез карбоновых кислот и их производных карбонилированием органических галогенидов в условиях гомогенного металлокомплексного катализа является весьма перспективным процессом получения кислородсодержащих соединений. Катализировать такие реакции способны, прежде всего, комплексы палладия и кобальта. При катализе фосфиновыми комплексами палладия наиболее активными в реакциях карбонилирования являются арилиодиды, менее активны арилбромиды, а арилхлориды обычно не карбонилируются при атмосферном давлении монооксида углерода. В то же время именно использование в качестве субстратов арилхлоридов представляет наибольший интерес в связи с их сравнительной коммерческой доступностью. Карбонилирование подобных малоактивных арилгалогенидов оказалось возможным с использованием в качестве катализаторов различных анионных комплексов кобальта.

Особенности использования тетракарбонилкобальтатного аниона обусловлены, в первую очередь, его нуклеофильным характером, и, следовательно, способностью вступать в реакции нуклеофильного замещения. В связи с этим карбонилированию в присутствии тетракарбонилкобальтатного аниона в обычных условиях подвергаются органические галогениды, склонные к реакциям нуклеофильного замещения по механизму  $S_N2$ . Арилгалогениды в этих условиях в реакцию карбонилирования не вступают. Для их активации используют несколько методов: облучение системы УФ светом, добавление одноэлектронного восстанавливающего агента, или модификация аниона  $Co(CO)_4^-$  органическими лигандами. Последний метод с практической точки зрения наиболее важен, так как позволяет осуществлять карбонилирование арилгалогенидов в препаративном масштабе. В ходе исследования подобных каталитических систем был обнаружен новый класс анионных кобальтовых комплексов, в которых атом металла включен в состав пятичленного лактонного цикла [1, 2]. Эти комплексы образуются *in situ* из моноалкилоксиранов и тетракарбонилкобальтат-аниона и обладают уникальной каталитической активностью в реакции карбонилирования арилхлоридов [3, 4]:



Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (мероприятие 1.2.1, госконтракт П-676 от 20.05.2010) и за счет грантов СПбГУ на проведение НИР в 2011–2013 гг. и РФФИ № 11-03-00048.

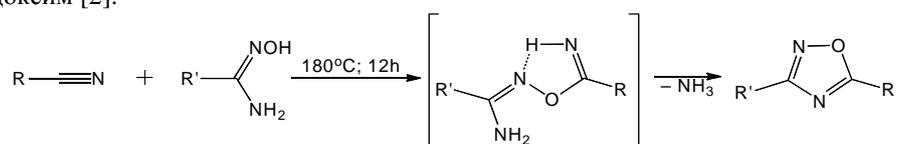
1. В.П. Боярский, С.М. Полякова, Е.В. Ларионов и др. *ЖОХ*, 2007, **77**, 819–827.
2. В.П. Боярский, И.А. Боярская, Г.Г. Дука. *ЖОХ*, 2008, **78**, 1144–1145.
3. V.P. Boyarskiy, M.S. Fonari, T.S. Khaybulova *et al.* *J. of Fluorine Chem.*, 2010, **131**, 81–85.
4. В.П. Боярский, Т.Е. Жеско, К.Е. Творогов. *ЖОрХ*, 2007, **43**, 1759–1764.

## НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ АМИДОКСИМОВ К НИТРИЛАМ, ПРОМОТИРОВАННОЕ ПЛАТИНОЙ(IV)

Болотин Д.С., Бокач Н.А., Кукушкин В.Ю.

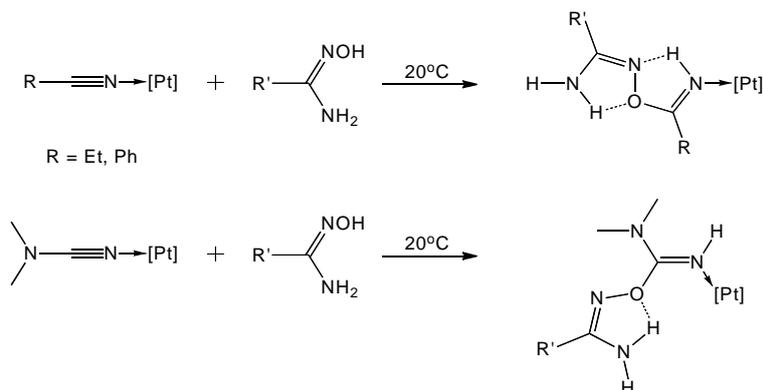
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург,  
Российская Федерация dmitriy.s.bolotin@gmail.com

Реакция свободных амидоксимов с нитрилами протекает в жестких условиях в течение нескольких часов и приводит к 1,2,4-оксадиазолам [1]. Лишь в случае нитрилов содержащих сильные электроноакцепторные радикалы, такие как перфторалкильные, реакция возможна в более мягких условиях, в которых удастся получить не только оксадиазол, но и зафиксировать интермедиат – имидоиламидоксим [2].



В работе исследована реакция нуклеофильного присоединения амидоксимов к нитрилам RCN (R = Et, Ph, NMe<sub>2</sub>), активированным координацией к платине(IV).

Такое взаимодействие позволяет почти мгновенно и в мягких условиях получить *O*-имидоиламидоксими, координированные к платине, которые, в отличие от некоординированных соединений подобного типа, устойчивы даже при повышенной температуре.



Установлено, что конфигурация образующегося координированного *O*-имидоиламидоксима зависит от природы нитрила, вступившего в реакцию. В докладе будет обсуждаться декоординация иминолиганда и реакционная способность образующихся соединений.

Докладчики благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (грант 11-03-00262), Санкт-Петербургский государственный университет (грант 2011–2013) и правительство Санкт-Петербурга (грант для молодых кандидатов наук 2010 г.) за финансовую поддержку.

1. А. Пасе, Р. Пьеро. *Org. Biomol. Chem.*, 2009, **7**, 4337–4348.
2. Е.В. Кабакчи, В.В. Ильин, А.В. Игнатенко, В.А. Пономаренко. *Изв. АН, Сер. хим.*, 1992, 1863–1870.

### ДИГАЛЛАН С РЕДОКС-АКТИВНЫМ ДИИМИНОВЫМ ЛИГАНДОМ: ДУАЛИЗМ РЕАКЦИЙ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА

Федюшкин И.Л., Чудакова В.А., Скатова А.А., Базякина Н.Л.

Учреждение Российской академии наук Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,  
Нижний Новгород, Россия,  
[igorfed@iomc.ras.ru](mailto:igorfed@iomc.ras.ru)

Дигаллан (dpp-BIAN)Ga–Ga(dpp-BIAN) (**1**) [1] (dpp-BIAN = 1,2-бис[(2,6-диизопропил-фенил)имино]аценафтен) является редким примером комплекса, в котором, связанные друг с другом *напрямую*, атомы металла координируют редокс-активный лиганд. Ранее мы показали, что в реакции комплекса **1** с эквимольным количеством тиурамдисульфида RS–SR (R = C(S)NMe<sub>2</sub>) происходит окислительный разрыв связи галлий–галлий, тогда как редокс-активный лиганд dpp-BIAN сохраняет дианионное состояние (Схема 1) [2].

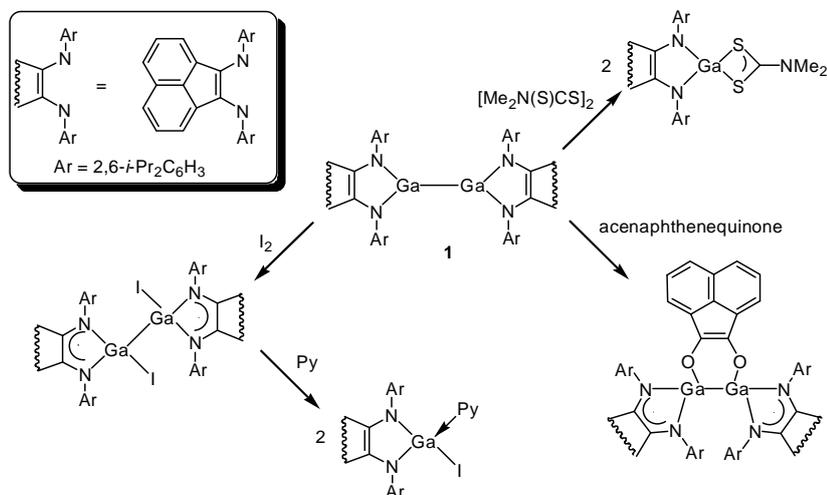


Схема 1

В данной работе мы сообщаем о том, что в реакциях комплекса **1** с такими окислителями как йод и аценафтенхинон восстановителем выступает не связь Ga–Ga, а диминные лиганды комплекса **1** (Схема 1).

Строение всех продуктов реакций установлено методом РСА.

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (ГК № П1106).*

1. а) I.L. Fedushkin, A.N. Lukoyanov, G.K. Fukin, S.Yu. Ketkov, M.Hummert, H.Schumann, *Chem. Eur. J.* 2008, **14**, 8465-8468; б) I.L. Fedushkin, A.N. Lukoyanov, A.N. Tishkina, G.K. Fukin, K.A. Lyssenko, M. Hummert, *Chem. Eur. J.* 2010, **16**, 7563-7571.
2. I.L. Fedushkin, A.S. Nikipelov, A.A. Skatova, O.V. Maslova, A.N. Lukoyanov, G.K. Fukin, A.V. Cherkasov, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009, 3742-3749.

### ФОРМИРОВАНИЕ, СТАБИЛИЗАЦИЯ И ОБРАТИМЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОЛЕФИНОВЫХ ПАРАМАГНИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ В МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Сараев В.В., Крайкивский П.Б., Матвеев Д.А., Гоцко М.Д.  
 Иркутский государственный университет, Иркутск  
 saraev@admin.isu.ru

Олефиновые комплексы никеля(I) без участия традиционных элементоорганических лигандов могут существовать в растворе в термодинамически устойчивых формах. Так, например, еще в 1976 году было показано [1], что в системе Ni(COD)<sub>2</sub>/AlBr<sub>3</sub> формируется комплекс одновалентного никеля, который стабилизируется в растворе только олефиновым лигандом – циклооктадиеном. В работе [2] было показано, что в каталитической системе Ni(allyl)<sub>2</sub>/NBD непосредственно в процессе димеризации норборнадиена формируется комплекс никеля(I), стабилизированный норборнадиеном или продуктами его превращения. Парамагнитные комплексы никеля обнаружены также в каталитической системе Ni(COD)<sub>2</sub>/BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> в процессе полимеризации и олигомеризации циклических олефинов, таких как циклооктадиен [3] и норборнен [4].

В данном сообщении представлены результаты исследования методами оптической и магнитно-резонансной спектроскопии формирования парамагнитных комплексов никеля в каталитической системе Ni(COD)<sub>2</sub>/BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> и их роли в процессе превращения циклических олефинов.

Показано, что под действием кислоты Льюиса происходит окисление Ni(0) до Ni(I), который стабилизируется в растворе в моноядерной форме молекулами субстрата без участия традиционных элементоорганических лигандов.

Обнаружено три типа парамагнитных комплексов никеля: ионные комплексы, координационно связанные с молекулами COD; ионные комплексы, ковалентно связанные с субстратом; комплексы в виде тесной ионной пары с BF<sub>4</sub><sup>-</sup>.

Показано, что катионные комплексы никеля(I) вступают в реакцию окислительного присоединения с олефином и трансформируются в низкоспиновые комплексы никеля(III). Сформированные таким образом комплексы никеля(III) переходят обратно в катионные комплексы никеля(I) после полного превращения олефина и его восстановительного элиминирования или под действием замещающих олефин лигандов.

Обнаружена пропорциональная зависимость между скоростью полимеризации норборнена и текущей концентрацией Ni(III) в системе. Предложен металлоциклический механизм полимеризации норборнена с участием металлоорганических комплексов Ni(I) и Ni(III).

*Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (контракт № П732 от 20 мая 2010 г.).*

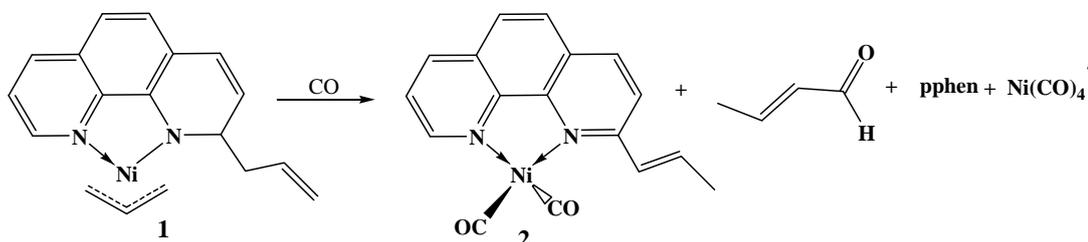
1. Dinjus E., Kirmse R. *Z.Chem.* 1976, **16**, 286.
2. Ya. Ya. Otman, O. S. Manulik, and V. R. Flid. *Kinetics and Catalysis*, 2008, **49**, 479.
3. V.V. Saraev, P.B. Kraikivskii, D.A. Matveev, V.V. Bocharova, S.K. Petrovskii, S.N. Zelinskii, A.I. Vilms, Hans-Friedrich Klein. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2010, **315**, 231.
4. P.B. Kraikivskii, V.V. Saraev, V.V. Bocharova, D.A. Matveev, S.K. Petrovskii, M.D. Gotsko. *Catal. Commun.* 2011, **12**, 634.

## ПЕРЕГРУППИРОВКИ В КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРЕ ИМИНО-АМИДНЫХ АЛЛИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

Бочарова В.В., Сараев В.В., Крайкивский П.Б., Матвеев Д.А., Петровский С.К.  
Иркутский государственный университет, Иркутск  
saraev@admin.isu.ru

Аллильные комплексы переходных металлов с азотсодержащими лигандами вызывают повышенный интерес, так как содержат в своей координационной сфере активный фрагмент - аллильную группу, связанную с металлом, что делает подобные системы перспективными для тонкого органического синтеза и металлокомплексного катализа [1]. В работе [2] было показано, что в координационной сфере дииминовых аллильных комплексов никеля могут протекать сложные внутримолекулярные перегруппировки дииминового лиганда, приводящие к формированию валентной связи металл-азот и трансформации дииминового лиганда в имино-амидный.

В данном сообщении представлены результаты исследования методами ЭПР и ЯМР спектроскопии взаимодействия имино-амидного аллильного комплекса никеля(II) **1** с монооксидом углерода и непредельными углеводородами. Показано, что наряду с восстановлением никеля(II) в никель(0) протекает внутримолекулярная перегруппировка имино-амидного лиганда в дииминовый:



При исследовании взаимодействия **1** с монооксидом углерода в изобарных условиях в непроточном реакторе зафиксировано образование аллильного дииминового комплекса никеля(I) на начальной стадии восстановления. Формирование комплекса никеля(I) обусловлено протекающей параллельно реакции контрдиспропорционирования между комплексами никеля(II) **1** и никеля(0) **2**. Подобный механизм подробно изучен в [3]. Сформированный в системе аллильный дииминовый комплекс никеля(I) термодинамически стабилен и может находиться в растворе в неизменном виде не менее года. Одновременно этот комплекс является реакционноспособным, т.к. при дальнейшем взаимодействии с CO быстро переходит в комплекс **2**.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (контракт № 14.740.11.0619 от 05 октября 2010 г.).

1. A. R.O'Connor, S. A.Urbin, R. A.Moorhouse, P. S.White, M.Brookhart. *Organometallics*, 2009, **28**, 2372–2384.
2. P. B. Kraïkivskii, H.-F. Klein, V. V. Saraev, R. Meusinger, I. Svoboda, M. Pashchanka. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2009, **694**, 3912–3917.
3. V.V. Saraev, P.B. Kraïkivskii, D.A. Matveev, S.N. Zelinskii, K. Lammertsma. *Inorganica Chimica Acta*, 2006, **359**, 2314–2320.

## СТЕРИЧЕСКОЕ МАНИПУЛИРОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫМИ РЕАКЦИЯМИ ИТТЕРБОЦЕНОВ С ДИИМИНАМИ

Трифонов А.А.

Институт металлоорганической химии Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия  
trif@iomc.ras.ru

На примере реакций иттербоценов  $\text{Cp}_2\text{YbL}_n$  с редокс-активными диимидами (диазабутадиены  $\text{RN}=\text{C}(\text{R}')-\text{C}(\text{R}')=\text{NR}$ , иминопиридины  $\text{RN}=\text{C}(\text{R}')-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ ) обнаружена возможность управления этими окислительно-восстановительными процессами путем варьирования степени стерической загруженности координационной сферы атома металла. Будут рассмотрены примеры стерического переключения восстановительной способности иттербоценов с одно- на двухэлектронное восстановление в реакциях с диазабутадиенами, а также блокирования переноса электрона в реакциях с иминопиридинами.

## СИНТЕЗ НОВЫХ КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ КАК ПРЕКУРСОРОВ ЭФФЕКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Суслов Д.С., Быков М.В., Белова М.В., Мисько О.И., Ткач В.С.  
*Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия*  
*suslov@chem.isu.ru*

В практике гомогенного катализа превращений ненасыщенных углеводородов комплексами переходных металлов значительное место занимает природа лигандов, в том числе моно-, би- и тридентатных, содержащих фосфор, азот, серу, кислород или их комбинацию. При этом при сравнительном анализе эффективности нейтральных и катионных комплексов предпочтение отдается последним.

В ряду переходных металлов комплексы палладия успешно используются как активные и селективные катализаторы превращения ненасыщенных углеводородов.

В работах [1, 2] нами описан новый метод синтеза ряда катионных комплексов палладия состава  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{PAr}_3)_2]\text{BF}_4$  в одну стадию взаимодействием  $\text{Pd}(\text{acac})_2 + 2\text{PAr}_3 + 2\text{BF}_3\text{OEt}_2$ .

Каталитические системы состава  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{PAr}_3)_2]\text{BF}_4/\text{BF}_3\text{OEt}_2$  при тестировании проявили весьма высокую активность и селективность (до 100%) в процессах димеризации стирола и аддитивной полимеризации норборнена [3, 4].

В данном докладе представлены результаты по синтезу новой серии катионных комплексов палладия состава  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{L}^1)(\text{L}^2)]\text{BF}_4$  и  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{L}^1\text{L})]\text{BF}_4$ , где  $\text{L}^1 = \text{L}^2$  или  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{L}^2 = \text{PCu}_3$ ,  $\text{P}(\text{i-Pr})_3$ ,  $\text{PBU}_3$ ,  $\text{HNEt}_2$ ,  $\text{HNBu}_2$ ,  $\text{HNOct}_2$ , морфолин;  $\text{L}^1\text{L} = \text{dppp}$ ,  $\text{dppb}$ ,  $\text{dppf}$ ,  $\text{phen}$ ,  $\text{bipy}$ ,  $(2,6\text{-Me}_2\text{Ph})_2\text{DABMe}_2$ ,  $(2,6\text{-i-Pr})_2\text{Ph})_2\text{DABMe}_2$ . Эти комплексы были охарактеризованы методами элементного анализа, ИК-, ЯМР-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа.

Предлагаемый вариант существенно расширяет потенциальные возможности синтеза катионных комплексов палладия как прекурсоров катализаторов для теломеризации диеновых углеводородов с аминами, селективной димеризации винилароматических углеводородов, гомо- и сополимеризации циклоолефинов и альфа-алкенов.

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы, гос. контракт № ПП488.*

1. V.S. Tkach, D.S. Suslov, G. Myagmarsuren, G.V. Ratovskii, A.V. Rokhin, F. Tuzcek, F.K. Shmidt. *J. Organomet. Chem.*, 2008, **693**, 2069-2073.
2. В.С. Ткач, Д.С. Суслов, А.В. Рохин, Ф.К. Шмидт. *Патент РФ № 2329269*.
3. Д.С. Суслов, В.С. Ткач, М.В. Быков, М.В. Белова. *Нефтехимия*, 2011, **51** (принята к печати).
4. В.С. Ткач, Д.С. Суслов, Г. Мягмарсүрэн, Ф.К. Шмидт. *Патент РФ № 2383556*.

### EPOXIDATION OF STYRENE BY A COPPER(II) BASED METAL ORGANIC FRAMEWORK [Cu<sub>2</sub>(2,2'-bipy)<sub>2</sub>(btec)]<sub>n</sub>

P. Cancino<sup>1,3</sup>, P. Aguirre<sup>1</sup>, V. Paredes-García<sup>2,3</sup>, E. Spodine<sup>1,3\*</sup>

<sup>1</sup>*Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Casilla 233, Universidad de Chile, Santiago, Chile.*

<sup>2</sup>*Departamento de Química, Universidad Tecnológica Metropolitana, Santiago, Chile.*

<sup>3</sup>*Centro para el Desarrollo de Nanociencia y Nanotecnología (CEDENNA), Santiago, Chile.*

*espodine@uchile.cl*

Styrene epoxide is an important organic intermediate for the production of a number of chemicals and pharmaceuticals. However, styrene is a terminal olefin and therefore the corresponding epoxidation reaction is quite difficult. This reaction has been traditionally done with peracids as the oxidizing reagent, which are difficult to handle and are not very selective for the styrene epoxide formation. Alkyl hydroperoxides, specially *tert*-butylhydroperoxide are also used on a large scale in industrial epoxidation, and the recycling of *tert*-butyl alcohol, a by product of the catalyst, has been implemented.

Studies with different oxidants have been done in order to increase the chemoselectivity towards the formation of styrene epoxide. The use of heterogeneous catalysts in the epoxidation reaction has become an area of growing interest, since they can be easily isolated from the reaction products, and thus present the possibility of reusability [1,2]. Many of the mentioned heterogeneous catalysts are solid inorganic species or transition metal complexes immobilized in mesoporous matrixes or grafted on surfaces [3].

However, the preparation of heterogeneous catalysts without the need of an organic or inorganic support is still of great need and remains of immense interest.

The practical importance of selective epoxidation of styrene makes the search for more active and easily reusable catalysts an important research area. In this respect the heterogeneous catalysts, based on “Metal Organic Frameworks” (MOF) are of great importance. In this communication a report is given on the chemoselectivity and reusability of a copper(II) based MOF,  $[\text{Cu}_2(2,2'\text{-bipy})_2(\text{btec})]_\infty$ , used without being immobilized on a specific supporting material, in the epoxidation of styrene by aqueous *tert*-butylhydroperoxide (*tert*-BuOOH). These results are compared with those obtained for a non aqueous system, in which the used solvent is decane.

[1] V.R. Choudhary, R. Jha, P. Jana, *Green Chem.* 2006, **8**, 689.

[2] N.S. Patil, B.S. Uphade, P. Jana, B.K. Bhargava, V.R. Choudhary, *J. Catal.* 2004, **223**, 236.

[3] M. Pillinger, I.S. Goncalves, A.D. Lopes, J. Madureira, P. Ferreira, A.A. Valente, T.M. Santos, J. Rocha, J.F.S. Menezes, L.D. Carlos, *Dalton Trans.* 2001, 1628.

**Acknowledgements.** The authors thank Financiamiento Basal project FB0807 and PC thanks CEDENNA for an undergraduate scholarship.

### COUPLING OF WEAK *NH*-NUCLEOPHILES AND NITRILES COORDINATED TO NOBLE METAL CENTERS

Chernyshev A.N.<sup>1,2</sup>, Gushchin P.V.<sup>2</sup>, Bokach N.A.<sup>2</sup>, Haukka M.<sup>1</sup>, Kukushkin V.Yu.<sup>2</sup>

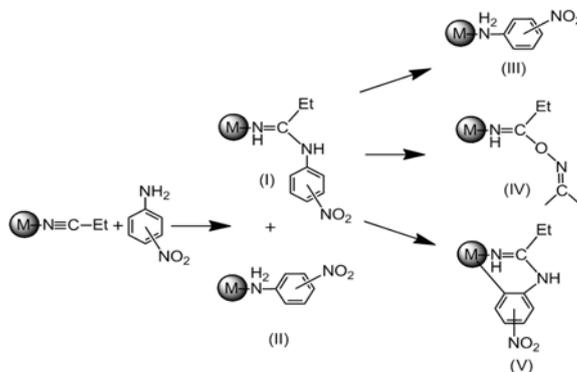
<sup>1</sup>University of Eastern Finland, Joensuu, Finland

<sup>2</sup>Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russia

Alex\_Dark@list.ru

Interplay between *ortho*-, *meta*-, and *para*-nitroanilines,  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ , and acetone oxime,  $\text{Me}_2\text{C}=\text{NOH}$ , with nitrile  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  and  $\text{Au}^{\text{III}}$  complexes has been studied. Nitrile species, activated via coordination to metal centers, react with such weak *NH*-nucleophiles as nitroanilines under mild conditions to furnish amidine complexes (**I**).

The second product in each case was the nitroaniline complex (**II**). It should be noted that the reaction of free unactivated nitriles with nitroanilines at 20–25 °C does not proceed.



The differences in the reactivity between the gold and the platinum complexes and also in the reactivity of the isomeric nitroanilines have been shown. Besides, the previously unknown properties of amidine derivatives of platinum have been studied. In particular, it was shown that compound **I** is unstable and undergoes the elimination of the nitrile to give **III**. The lability of the C–N bond in the amidine ligand have been confirmed by the interaction with acetone oxime, where the substitution of nitroaniline to the oxime has been observed (complex **IV**). In addition, it has been found that **I** undergoes the cyclometalation yielding six-membered metallocycle **V**, and neither the examples of formation of such metallocycles, nor  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  cyclometalation reactions have not been yet observed. All synthesized compounds have been characterized by physicochemical methods (elemental analyses,  $\text{ESI}^{+/-}$  mass spectrometry, IR and  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectroscopies), and their structures in the solid phase have been studied by X-ray crystallography.

*This project has been supported by Russian Fund for Basic Research (grant 11-03-00483\_a) and grant for undergraduate studies in the International Master's Degree Program for Research Chemists.*

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ Ni, Co, Cu

Хризанфоров М.Н.<sup>1</sup>, Будникова Ю.Г.<sup>1</sup>, Михайлов Д.Ю.<sup>1</sup>, Грязнова Т.В.<sup>1</sup>, Синяшин О.Г.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Учреждение РАН Институт органической и физической химии имени А.Е.Арбузова

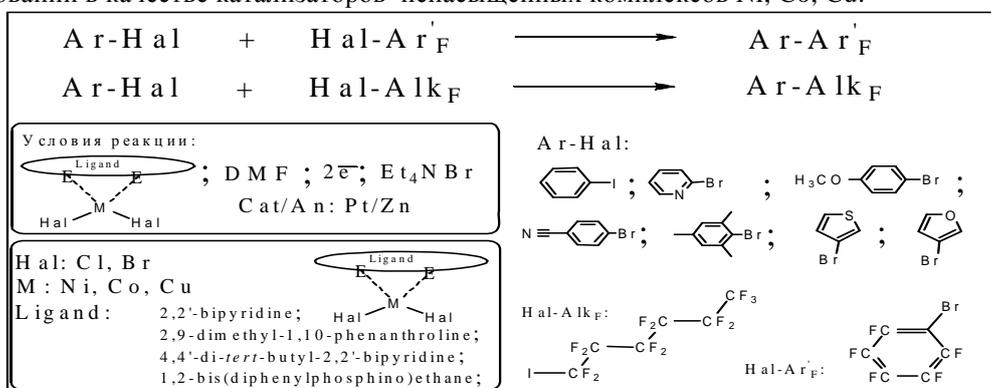
Казанского научного центра Российской академии наук, г. Казань, Россия

[khrizanforov@gmail.com](mailto:khrizanforov@gmail.com)

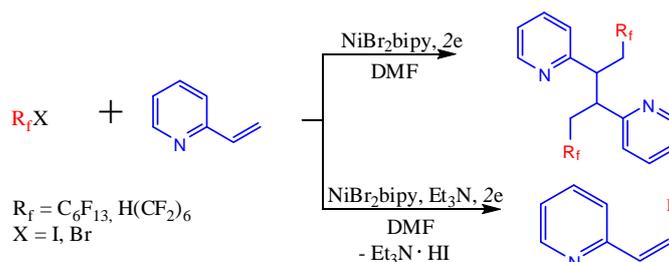
Фторалкил(арил)ированные соединения представляют значительный интерес во многих областях промышленности и медицины. Новые требования стимулируют поиск методов синтеза, оптимальных с точек зрения цены, простоты, эффективности, универсальности, экологичности, включая каталитические процессы.

Катализируемые переходными металлами реакции кросс-сочетания рассматриваются как один из универсальных и удобных методов образования новой связи углерод-углерод и углерод-гетероатом в мягких условиях в одну стадию, однако реакций с участием R<sub>F</sub>- и Ar<sub>F</sub>-производных крайне мало.

Предложена новая реакция кросс-сочетания ароматических и гетероароматических галогенидов с перфторалкил- и перфторарилгалогенидами в мягких электрокаталитических условиях при использовании в качестве катализаторов ненасыщенных комплексов Ni, Co, Cu:



Разрабатываемый метод эффективен также в случае фторалкилирования олефинов, например, для перфторалкилирования 2-винилпиридина, приводящего к продукту как димерного, так и мономерного строения.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (грант № 10-03-00335-а).

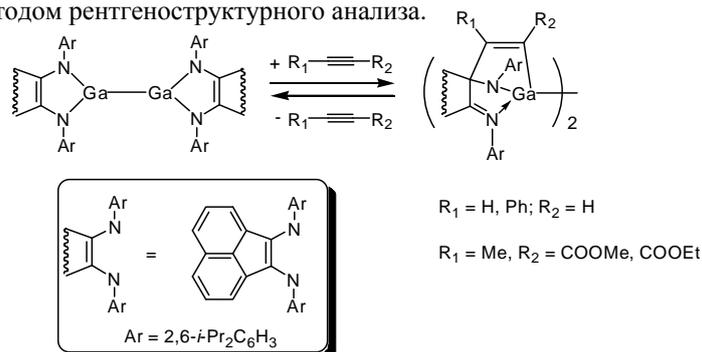
## ОБРАТИМОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ АЛКИНОВ К ДИИМИНОВОМУ КОМПЛЕКСУ ГАЛЛИЯ

Никипелов А.С., Морозов А.Г., Москалёв М.В., Федюшкин И.Л.

Учреждение Российской академии наук Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия [igorfed@iomc.ras.ru](mailto:igorfed@iomc.ras.ru)

В последние 10 лет внимание все большего числа исследователей привлекают комплексы непереходных металлов с лигандами, которые способны к глубокому химическим превращениям, будучи связанными с атомом металла. К таким лигандам относятся α-диимины, в частности, 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен (dpp-BIAN) [1]. К настоящему времени получены десятки комплексов металлов на основе dpp-BIAN. Среди них особый интерес вызывает комплекс галлия, особенностью которого является наличие прямой связи металл-металл [2]. Нами показано, что данный

комплекс легко присоединяет терминальные и интернальные алкины, в том числе простейший алкин – ацетилен. Все продукты присоединения были выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа.



Уникальная особенность этих соединений заключается в том, что при нагревании происходит отщепление алкина, сопровождающееся разрывом связей C–C и C–Ga [3]. Это позволило использовать продукты присоединения алкинов в качестве катализаторов реакций образования связей углерод-углерод и углерод-азот. Так, гидроаминирование фенилацетилена п-хлоранилином в толуоле проходит с конверсией 99 % в течение 6 часов при 110° С и протекает по правилу Марковникова. В результате каталитического гидроарилрования фенилацетилена 1-аминоантраценом происходит образование новой связи углерод-углерод. В продукте реакции алкенильный фрагмент находится в орто-положении по отношению к аминогруппе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (ГК № 14.740.11.0613)

1. N.J. Hill, I. Vargas-Baca and A.H. Cowley, *Dalton Trans.*, 2009, **2**, 240–253.
2. I.L. Fedushkin, A.N. Lukoyanov, S.Y. Ketkov, M. Hummert, H. Schumann, *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**, 7050–7056.
3. I.L. Fedushkin, A.S. Nikipelov, K.A. Lysenko, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 7874–7875.

### ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ С ТРИИЗБУТИЛАЛЮМИНИЕМ В КАЧЕСТВЕ АКТИВАТОРА ДЛЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ И ДИЕНОВ

Бравая Н.М., Панин А.Н.

Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия  
[nbravaya@cat.icp.ac.ru](mailto:nbravaya@cat.icp.ac.ru)

Металлоценовые каталитические системы на основе комплексов IVB группы являются катализаторами гомо- и сополимеризации олефинов, позволяющими целенаправленно с высокой активностью создавать как традиционные, так и новые полиолефиновые материалы с широким спектром свойств. Наиболее эффективными активаторами в этих системах являются полиметилалюмоксан (МАО) и перфторфенилбораты или бораны. Однако ряд недостатков этих активаторов сдерживает широкое применение металлоценовых катализаторов для синтеза полиолефинов. В случае наиболее распространенного активатора, МАО, – это высокая стоимость при необходимости использовать его в больших мольных избытках к прекатализатору ( $10^3$ - $10^4$ ).

На примере ряда диметилированных бисинденильных цирконоценов, имеющих заместители в 2-положении инденильной системы, нами впервые было показано [1,2], что возможна их эффективная активация в полимеризации этилена и пропилена с использованием триизобутилалюминия (ТИБА) в качестве сокатализатора. В докладе будет представлено два блока новых результатов, которые являются развитием работ в этом направлении: сополимеризация олефинов и сополимеризация олефинов с диенами на диметилированных цирконоценох с ТИБА в качестве активатора.

Сополимеризация олефинов [3]. Будут представлены данные о высокоактивных в сополимеризации олефинов каталитических системах на основе ряда мостиковых незамещенных [*rac*-EtInd<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub>, *rac*-Me<sub>2</sub>SiInd<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub>] и 2-замещенных [*rac*-Et(2-MeInd)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub>, *rac*-Me<sub>2</sub>Si(2-MeInd)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub>] диметилированных цирконоценов, проявляющих высокую активность при активации их ТИБА при мольном отношении Al<sub>ТИБА</sub>/Zr=100-300.

Незамещенные цирконоцены, пассивные в гомополимеризации этилена и пропилена, способны с высокой активностью проводить сополимеризацию этилена с пропиленом и этилена с гексен-1.

2-замещенные аналоги при активации ТИБА не только проявляют высокую активность в гомополимеризации этилена и пропилена, но и предоставляют возможности получения двойных сополимеров (этилен/пропилен, этилен/гексен-1, пропилен/гексен-1) и тройных сополимеров (этилен/пропилен/гексен-1) с контролируемым в широких пределах содержанием сомономера(ов) в сополимере.

Сополимеризация мономеров олефинового ряда с диенами. В докладе будут представлены данные об эффективной активации под действием ТИБА 2-замещенных диметилированных бисинденилцирконоценов в синтезе двойных этилен/диеновых и тройных этилен/пропилен/диеновых сополимеров (СКЭПТ). В ходе сополимеризации образуются композиционно и фракционно однородные сополимеры.

Будут представлены данные об их микроструктуре, молекулярно-массовых, теплофизических и физико-механических характеристиках.

1. A.N. Panin, Z.M. Dzhabieva, P.M. Nedorezova, V.I. Tsvetkova, S.L. Saratovskikh, O.N. Babkina, N.M. Bravaya. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 2001, **39**, 1915-1930.
2. О.Н. Бабкина, Н.М. Бравая, П.М. Недорезова, С.Л. Саратовских, В.И. Цветкова. *Кинетика и Катализ*, 2002, **43**, 371-381.
3. N.M. Bravaya, A.N. Panin, E.E. Faingol'd, O.N. Babkina, A. Razavi. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 2010, **43**, 2934-2941.

### МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОРФОЛОГИИ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ КАРБИДА КРЕМНИЯ НА ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Бутусов О.Б.,<sup>а</sup> Галаев А.Б.,<sup>а</sup> Мешалкин В.П.,<sup>б</sup> Севастьянов В.Г.,<sup>в</sup> Гращенко Д.В.<sup>г</sup>

<sup>а</sup>Московский государственный университет инженерной экологии,  
105066 Москва, Старая Басманная, 21/4, [butusov-1@mail.ru](mailto:butusov-1@mail.ru)

<sup>б</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9

<sup>в</sup>Институт общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова, 119991, Ленинский просп., 31.

<sup>г</sup>Всероссийский институт авиационных материалов, 105005, Москва, Радио, 17

Фрактально-морфологический [1] анализ проведён для объёмно-рентгеновых микроизображений морфологии образцов карбида кремния, полученных спеканием исходного порошка при высокой температуре и высоким давлением. Разработана компьютерная модель расчёта фрактальной размерности микрофотографий нанокомпозитов [2], с помощью которой определены фрактальные размерности морфологии карбида кремния.

Определены численные характеристики пористой структуры нанокомпозита, в том числе распределение пор по размерам, средний размер пор и численные характеристики кластеров «сквозных» пор. Расчёты показали, что вне зависимости от глубины среза, количество пор в сечении образца практически неизменно, а их средняя площадь составила 0,1 мм<sup>2</sup>.

Установлено, что значения фрактальной размерности для всех семи исследуемых микроизображений образца колеблется от 1,52 до 1,6. Это свидетельствует о наличии химической агломерации частиц аналогичной «кластер-кластерной» агрегации по Р. Жульену [3].

Установлена закономерность в распределении пор от центра к периферии сечения образца, в соответствии с изменением величины фрактальной размерности, на основе которой предложена эмпирическая формула для оценки зависимости «масса бруска - пористость структуры».

1. Ю.Д.Третьяков. // «Вестник РАН», 2010, т.80, №7, с.591-597.
2. П.Д.Саркисов, О.Б.Бутусов, В.П.Мешалкин, В.Г.Севастьянов, А.Б.Галаев. // Теоретические основы химической технологии, 2010, том 44, №6, с.1-6.
3. Р. Жульен. Фрактальные агрегаты // Физика наших дней. - 1989. - №2. - т.157.с.349-351.
4. Саркисов П.Д., Бутусов О.Б., Мешалкин В.П. // Доклады Академии Наук – 2010. – т.434 - №5 С.651-655



В работах [1,2], посвященных полимеризации этилена, нами было показано, что ТМА, содержащийся MAO (30-40%) в составе каталитических систем, уменьшает молекулярную массу и приводит к уширению кривых молекулярно-массового распределения полиэтилена. Сделано предположение об участии ТМА в реакциях каталитического превращения мономера. В работе приведены результаты  $^1\text{H}$  ЯМР исследования процессов активации *бис*-[N-(3,5-ди-*трет*-бутилсалицилиден)-2,3,5,6-тетрафторанилино]M (IV) (M = Ti, Zr) дихлоридов MAO с варьируемым содержанием ТМА (5-30 мол. %) в присутствии и отсутствии гексена-1, а также каталитического превращения гексена-1.

Обнаружено, что активация  $\text{L}_2\text{MCl}_2$  (M=Ti, Zr) MAO в отсутствие мономера приводит к формированию катионных интермедиатов  $\text{L}_2\text{Ti}^+\text{Me}\dots\text{XMAO}^-$ ,  $\text{L}_2\text{Zr}^+(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2\dots\text{XMAO}^-$  (X=Cl или Me) и продуктов обмена лигандами комплексов с ТМА  $\text{LAlMe}_2$ . Катионные интермедиаты также подвержены реакции обмена лигандами с ТМА, но скорость процесса существенно ниже, чем для исходных комплексов. В присутствии гексена-1 при взаимодействии дихлоридных катализаторов с MAO показано формирование каталитически активных центров:  $\text{L}_2\text{Ti}^+\text{Y}\dots\text{XMAO}^-$  (X=Cl или Me, Y= H или  $\eta^3$ -гексенил) и  $\text{L}_2\text{Zr}^+\text{Pol}\dots\text{XMAO}^-$ . Введение мономера стабилизирует каталитические системы и препятствует их разложению ТМА. Титановый катализатор, активированный MAO с содержанием ТМА 5 мол. % изомеризует гексен-1 в гексен-2. ТМА подавляет процесс изомеризации. Циркониевая каталитическая система эффективно проводит полимеризацию гексена-1. Обнаружено наличие виниленовых двойных связей в полученном полигексене, что связано с “ошибочным” 2,1-внедрением молекулы гексена-1 в активный центр с последующим обрывом цепи в результате  $\beta$ -гидридного сдвига на цирконий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проекты № 10-03-00926-а) и ГК № 02.740.11.0646.

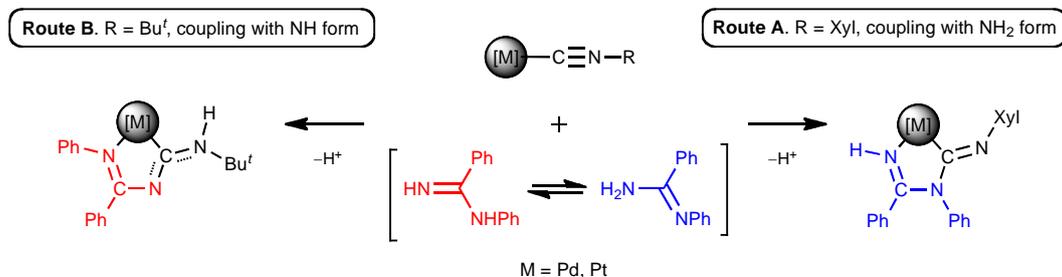
- С.Ч. Гагиева, Т.А. Сухова, Д.В. Савинов, В.А. Оптов, Н.М. Бравая, Ю.Н. Белоконь, Б.М. Булычев. *Изв. АН Сер. Хим.*, 2003, 1605-1609.
- Н.М. Бравая, Е.Е. Файнгольд, Е.В. Мухина, А.Н. Панин, Е.О. Перепелицина, С.Ч. Гагиева, В.А. Тускаев, Б.М. Булычев. *Высокомолек. Соед. Сер. Б*, 2010, **52**, 2176-2183.

### REGIOSELECTIVE NUCLEOPHILIC ADDITION OF *N*-PHENYLBENZAMIDINE TO $\text{Pd}^{\text{II}}$ - AND $\text{Pt}^{\text{II}}$ -COMPLEXED ISONITRILES

Konstantin V. Luzyanin,<sup>1,2</sup> Alexander G. Tskhovrebov,<sup>2</sup> Nadezhda A. Bokach,<sup>2</sup>  
Vadim Yu. Kukushkin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico, TU Lisbon, Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisbon, Portugal; <sup>2</sup>St.Petersburg State University, 198504 Stary Petergof, Russia  
kukushkin@VK2100.spb.edu, kluzyanin@ist.utl.pt

Metal-mediated coupling between one or two isonitrile ligands in *cis*-[MCl<sub>2</sub>(C≡NR)<sub>2</sub>] [M = Pd, Pt; R = 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (Xyl), Bu<sup>t</sup>, cyclohexyl (Cy)] and *N*-phenylbenzamidines, HN=C(Ph)NPh, proceeds with different regioselectivity upon varying R group [1]. When the aromatic isonitrile is used (R = Xyl), *N*-phenylbenzamidines is coordinated to a metal by the HN=C moiety, and the nucleophilic attack proceeds via the NPh center of the benzamidines giving [MCl{C(N(Ph)C(Ph)=NH)=NXyl}(C≡NXyl)] (**Route A**). With R = Bu<sup>t</sup>, HN=C(Ph)NPh is coordinated to a metal by the NPh center, and the addition occurs via the HN=C center of the nucleophile to afford [MCl{C(NC(Ph)=NPh)=NBu<sup>t</sup>}(C≡NBu<sup>t</sup>)] (**Route B**).



With R = Cy, a mixture of two products that are derived from the addition of *N*-phenylbenzamidines by two nucleophilic centers was detected. All prepared species were fully characterized by elemental analyzes (C, H, N), high resolution ESI<sup>+</sup>-MS, IR, 1D ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ) and 2D ( $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY,  $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMQC/ $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HSQC,  $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMBC) NMR spectroscopies, and by X-ray diffraction for four complexes. The latter studies indicate that in the

case of XylNC, the corresponding carbene species possess distinct consequence of double and single bonds in the MCN<sub>2</sub> fragment and, therefore, belong to a novel family of aminocarbene-like ligands, while in the case of Bu'NC, the carbene ligand is of the classical diaminocarbene type with bond delocalization in the MCN<sub>2</sub> functionality [1].

*This project has been supported by the Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT), Portugal (Projects PTDC/QUI-QUI/098760/2008 and PTDC/QUI-QUI/109846/2009), and by the Federal Grant-in-Aid Program "Human Capital for Science and Education in Innovative Russia" (contracts P676 from 20.05.2010 and P1294 from 09.06.2010), and Russian Fund of Basic Research (grants 09-03-00065 and 09-03-12173-ofi\_m).*

[1] Tskhovrebov, A. G.; Luzyanin, K. V.; Kuznetsov, M. L.; Sorokoumov, V. N.; Balova, I. A.; Haukka, M.; Kukushkin, V. Yu. Substituent *R*-dependent regioselectivity switch in nucleophilic addition of *N*-phenylbenzamidinium to Pd(II)- and Pt(II)-complexed isonitrile RNC giving aminocarbene-like species, *Organometallics*, **2011**, in press. DOI: 10.1021/om101041g

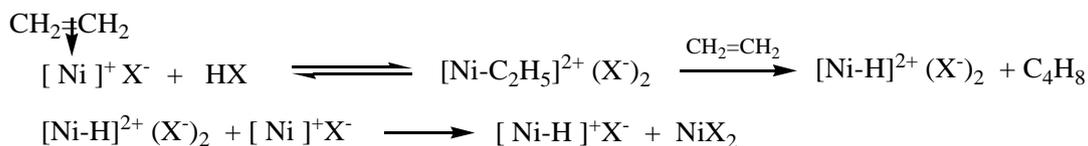
### РОЛЬ КОМПЛЕКСОВ Ni(I) В ФОРМИРОВАНИИ И РЕГЕНЕРАЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ В РЕАКЦИЯХ ДИ- И ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ АЛКЕНОВ

Титова Ю.Ю., Белых Л.Б., Шмидт Ф.К.

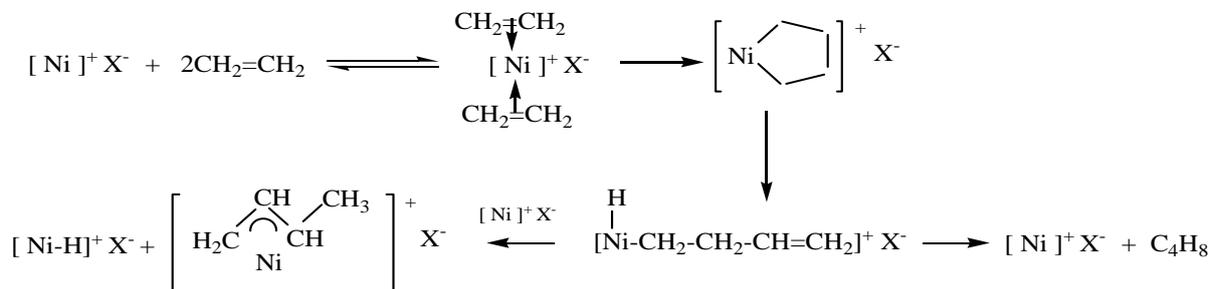
Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия  
fkschmidt@chem.isu.ru

Никелевые катализаторы ди- и олигомеризации алкенов можно классифицировать по степени окисления никеля в прекурсор. Особое место среди них занимают системы на основе комплексов нульвалентного никеля NiL<sub>n</sub> (L = PR<sub>3</sub>, P(OR)<sub>3</sub>, COD и т.д.), которые проявляют активность в сочетании кислотами Бренстеда или Льюиса, причем максимальный каталитический эффект достигается при их совместном использовании. Ключевыми реакциями при формировании активных в катализе комплексов являются окисление Ni(0) до Ni(I) и Ni(II); контрдиспропорционирование Ni(I) и трансметаллирование. Взаимодействие катионных комплексов [Ni(PPH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> (n = 1, 2) с алкенами: 2[L<sub>n</sub>Ni]<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> + 2CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> → [L<sub>n-1</sub>Ni-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>NiL<sub>n-1</sub>]<sup>2+</sup>(BF<sub>4</sub><sup>-</sup>)<sub>2</sub> и дальнейшее превращения этого комплекса приводит к образованию активных в катализе гидридных [L<sub>n-1</sub>Ni-H]<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> и π-бутенильных [L<sub>n-1</sub>Ni-CH(CH<sub>2</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> комплексов никеля [1]. Механизм формирования активных комплексов при использовании в качестве прекурсора катионных комплексов Ni(I) можно представить схемами, включающими:

а) электрофильное присоединение кислоты Бренстеда к π-алкеновым комплексам Ni(I):



б) окислительное сдвигание двух молекул алкена:



Образование π-аллильных комплексов никеля в подобных системах отмечалось в работе [2]. Таким образом, комплексы Ni(I) играют ключевую роль в регенерации каталитически активных комплексов Ni(II) независимо от природы и степени окисления металла в прекурсор. Димеризация низших алкенов относится к цепным процессам со всеми необходимыми для таких процессов реакциями: зарождение, продолжение, обрыв цепи и регенерация активных частиц [1].

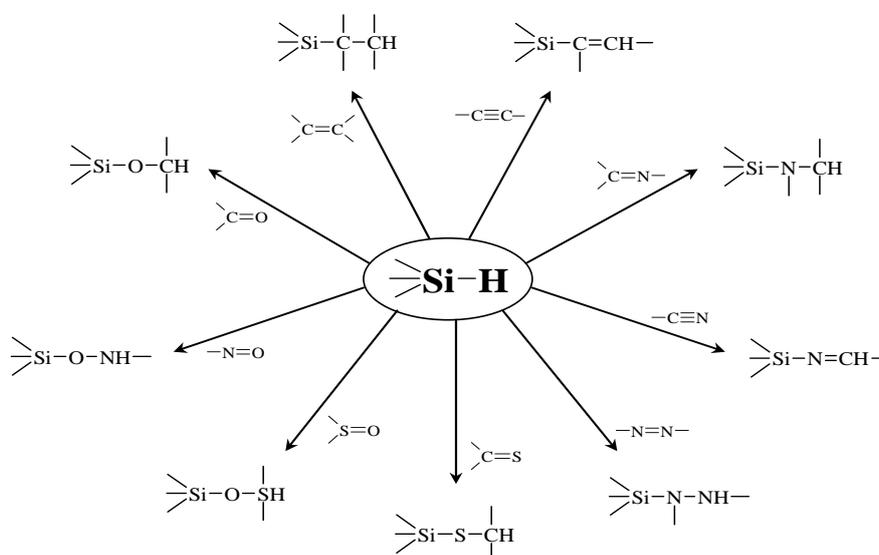
1. Ф.К. Шмидт, Л.Б. Белых, Мягмарсурэн Гомбоогийн, Ю.Ю. Титова. *Кинетика и катализ*, 2010, **51**, 250-258.
2. B.Bogdanovic, B. Henc, H.-G. Karnan, H.-G. Nüssel, D. Walter, G. Wilke *Ind. Eng. Chem.*, 1970, **62**, 34-44.

## ТЕНДЕНЦИИ И ПЕРСПЕКТИВЫ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ

де Векки Д.А.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия  
hydrosilation@inbox.ru

Каталитическое гидросилилирование – присоединение кремнийгидридов (силанов или силоксанов) к ненасыщенным связям (C=C, C≡C, C=O, C=N, C≡N, N=N, N=O, C=S и S=O). В зависимости от типа используемых каталитических систем выделяют различные механизмы, по которым реализуется реакция гидросилилирования. Подавляющее большинство исследований проведено в присутствии металлокомплексных катализаторов, однако гидросилилирование протекает и в присутствии гидропероксидных инициаторов, кислотных и основных катализаторов. В последних случаях выделяют свободно-радикальное и гетеролитическое направления протекания реакции. Однако только металлокомплексное гидросилилирование протекает с высокой хемо- и энантиоселективностью.



В докладе рассмотрены фундаментальные аспекты гидросилилирования винилсилоксанов, алкенов, диенов, аллиловых эфиров и ароматических кетонов в присутствии комплексов платины, палладия, родия, рутения, иридия, осмия, никеля, титана, цинка, меди, железа, кобальта и циркония, а также тенденции и перспективы создания современных металлокомплексных каталитических систем гидросилилирования. Особое внимание уделено вопросам гидросилилирования прохиральных субстратов, гидросилилирования в присутствии фотоактивированных катализаторов и влиянию инновационных флюидных микроустройств – микрореакционной техники.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 09-03-00341а).

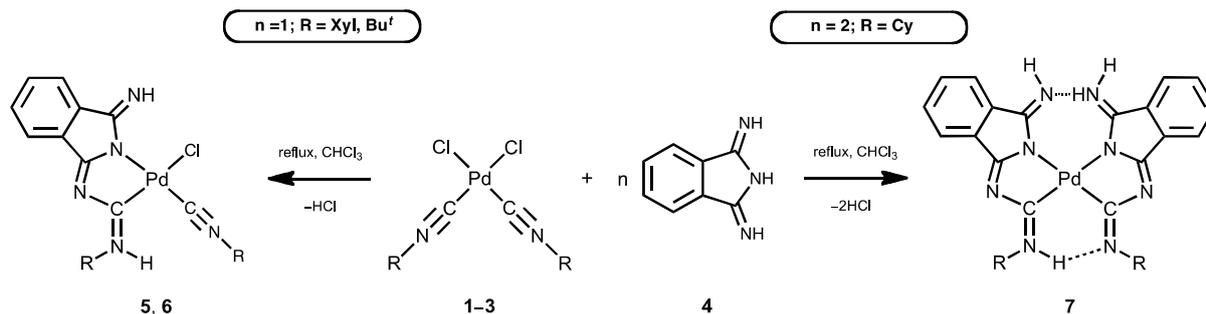
### NOVEL PALLADIUM-AMINOIMINOCARBENE SPECIES: PREPARATION AND FIRST EXAMPLE OF THE CATALYTIC APPLICATION IN SUZUKI-MIYaura CROSS-COUPLING

Rogério S. Chay,<sup>1</sup> Armando J. L. Pombeiro,<sup>1</sup> Vadim Yu. Kukushkin,<sup>2</sup>  
Konstantin V. Luzyanin<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico, TU Lisbon, Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisbon, Portugal; <sup>2</sup>St. Petersburg State University, 198504 Stary Petergof, Russia  
kluzyanin@ist.utl.pt

The reaction between one isonitrile in *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(C≡NR)<sub>2</sub>] [R = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(2,6-Me<sub>2</sub>) (Xyl) **1**, Bu' **2**] or two isonitriles in *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(C≡NCy)<sub>2</sub>] (**3**) and 1,3-diiminoisoindoline HN=CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(=NH)NH (**4**) proceeds under reflux conditions in CHCl<sub>3</sub> for 4h.

The subsequent workup provides complexes  $[\text{PdCl}\{\underline{\text{C}}(\text{N}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CNHN}))=\text{N}(\text{H})\text{R}\}(\text{C}\equiv\text{NR})]$  (**5**, **6**) or  $[\text{Pd}\{\underline{\text{C}}(\text{N}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CNHN}))=\text{N}(\text{H})\text{R}\}_2]$  (**7**) bearing one or two aminoiminocarbene ligands, correspondingly.



The interplay between *cis*- $[\text{PdCl}_2(\text{CNR})(\text{PPh}_3)]$  [ $\text{R} = \text{Cy}$  **8**,  $\text{Bu}^t$  **9**,  $\text{Xyl}$  **10**] and 1 equiv **9** in  $\text{CHCl}_3$  under reflux for 4h provides the carbene species *cis*- $[\text{PdCl}\{\underline{\text{C}}(\text{N}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CNHN}))=\text{N}(\text{H})\text{R}\}(\text{PPh}_3)]$  (**11–13**). The addition of the 1,3-diiminoisoindole to isonitriles has a metal-mediated character.

All prepared complexes were characterized by elemental analyses (C, H, N), ESI<sup>+</sup>-MS, IR, 1D (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}) and 2D (<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H-COSY, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-HMQC/<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-HSQC, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-HMBC) NMR spectroscopies. In addition, the structures of two carbene complexes (**5** and **7**) were elucidated by single crystal X-ray diffraction analysis [1].

Thus generated aminoiminocarbene complexes were employed as precatalysts for the Suzuki-Miyaura coupling of aryl bromides  $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{R}_2$ -4 with phenylboronic acid giving biaryl species, and demonstrated a high catalytic activity (yields up to 98%, TONs up to  $10^5$ ) under mild and green catalytic conditions (80 °C,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , environmentally benign solvent – EtOH). Comparison of the obtained results clearly indicates that monocarbene species **5** and **6** are being more efficient precatalysts of the understudied process as compared to biscarbene **7** and mixed carbene/phosphine complexes (**11–13**).

*This project has been supported by the Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT), Portugal (Projects PTDC/QUI-QUI/098760/2008 and PTDC/QUI-QUI/109846/2009).*

[1] Chay, R. S.; Luzyanin, K. V.; Pombeiro, A. J. L.; Guedes da Silva, M. F. C.; Kukushkin, V. Yu. Novel palladium-aminoiminocarbene species: synthesis and first example of the catalytic application in Suzuki-Miyaura cross-coupling, *manuscript in preparation*.

### 1,3-ДИПОЛЯРНОЕ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ АЦИКЛИЧЕСКИХ НИТРОНОВ К НИТРИЛАМ, СВЯЗАННЫМ С КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНЫМ АНИОНОМ

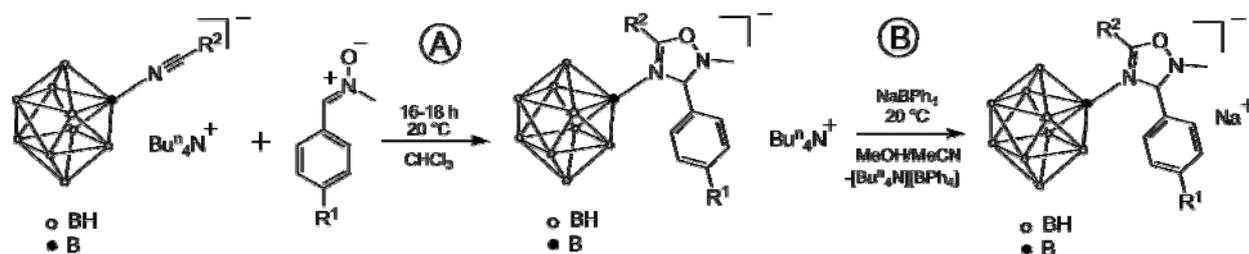
Миндич А. Л.<sup>1</sup>, Бокач Н. А.<sup>1</sup>, Лисицын Л. А.<sup>1</sup>, Долгушин Ф. М.<sup>2</sup>, Жижин К. Ю.<sup>3</sup>, Мильцов С. А.<sup>1</sup>, Кукушкин В. Ю.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> – Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет, Санкт-Петербург, Россия

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

<sup>3</sup> – Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия  
mindicha@mail.ru

Известно, что связь  $\text{C}\equiv\text{N}$  в нитрилах, связанных с кластерами бора, активирована по отношению к присоединению различных нуклеофилов [1–3]. Однако реакции циклоприсоединения к связи  $\text{C}\equiv\text{N}$  в таких соединениях в литературе не описаны. Нами было изучено 1,3-диполярное циклоприсоединение нитронов  $^-\text{ON}^+(\text{Me})\text{CHC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-(R}^1)$  ( $\text{R}^1 = \text{Me, OMe}$ ) к борилированным нитрилам в кластерах  $[\text{Bu}^n_4\text{N}][\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NCR}^2]$  ( $\text{R}^2 = \text{Me, Et, Ph, Bu}^t$ ). Установлено, что продуктами данных реакций являются 2,3-дигидро-1,2,4-оксадиазолы, связанные с клозо-декаборатным анионом (А).



$\text{R}^2/\text{R}^1 = \text{Me/OMe}$  (**1**),  $\text{Et/OMe}$  (**2**),  $\text{Ph/OMe}$  (**3**),  $\text{Bu}^t/\text{OMe}$  (**4**),  $\text{Me/Me}$  (**5**),  $\text{Et/Me}$  (**6**),  $\text{Ph/Me}$  (**7**),  $\text{Bu}^t/\text{Me}$  (**8**).

Показано, что продукты реакции с  $R^1 = Me$  или  $Et$  (**1**, **2**, **5**, **6**) стабильны в твёрдом виде и в растворе, поэтому они были переведены в водорастворимую форму (**B**) для проведения испытаний на биологическую активность. Соединения с  $R^1 = Ph$  (**3**, **7**) и особенно с  $Bu^t$  (**5**, **8**) нестабильны при комнатной температуре как в твёрдом виде, так и в растворе. Было выяснено, что основным направлением разложения является гидролиз с образованием исходного нитрона и борилированного амида. Все полученные соединения были охарактеризованы с помощью комплекса физико-химических методов (ИК, ЯМР  $^1H$ ,  $^{13}C$  и  $^{11}B$ , РСА, ЭС-масс-спектрометрия).

*Авторы выражают признательность СПбГУ за исследовательский грант (2011–2013), РФФИ (грант №11-03-00262) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (госконтракт П 1294 от 09.06.2010).*

[1] Жданов А. П.; Лисовский М. В.; Гоева Л. В.; Разгоняева Г. А.; Полякова И. Н.; Жижин К. Ю.; Кузнецов Н. Т., *Изв. АН. Сер. хим.*, **2009**, 8, 1643–1649.

[2] Sivaev, I. B.; Votnova, N. A.; Bragin, V. I.; Starikova, Z. A.; Goeva, L. V.; Bregadze, V. I.; Sjoberg, S. J. *Organomet. Chem.* **2002**, 657, 163–170.

[3] Sicha, V.; Plesek, J.; Kvicálová, M.; Císarová, I.; Grüner, B. *Dalton Trans.* **2009**, 851–60.

### ПОЛИХЛОРОГИДРОКСОКОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ КАК АКТИВНАЯ ФАЗА ДЛЯ СУСПЕНДИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА

Шумилин А.С.<sup>1</sup>, Любимова Т.Б.<sup>2</sup>, Шахкельдян И.В.<sup>1</sup>, Атрощенко Ю.М.<sup>1</sup>,

<sup>1</sup>Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого, Тула, Россия  
shumilin-as@mail.ru

<sup>2</sup>ООО «ЭКОМЕД-СЕРВИС», Тула, Россия

Соединения палладия широко применяются в качестве эффективных катализаторов в органической химии. Одним из способов получения высококачественной янтарной кислоты является гидрирование малеинового ангидрида (МА) на Pd-содержащих катализаторах. Актуальным является разработка катализаторов с минимальным содержанием палладия (менее 1% от массы носителя), но при этом не уступающим по эффективности высокопроцентным катализаторам.

Использование катализаторов, полученных адсорбцией на угле ОУ-Б синтезированных полихлоргидроксикомплексов палладия (ПХГК Pd) позволило решить данную задачу.

При щелочном гидролизе солянокислого раствора хлорида палладия образуется широкий спектр ПХГК Pd, природа которых изучена в работах отечественных и зарубежных авторов [1, 2]. Нами исследована зависимость строения ПХГК Pd от соотношения  $NaOH:Pd^{2+}$  (масс.) и активность катализаторов, полученных адсорбцией этих комплексов активированным углем в процессе гидрирования МА.

Так, в электронном спектре исходного солянокислого раствора хлорида палладия наблюдается широкая полоса поглощения при  $21620\text{ см}^{-1}$ , что соответствует соединению со структурой элементарного звена  $[PdCl_4]^{2-}$ , эта же полоса разной степени интенсивности видна и в спектрах растворов с соотношением  $NaOH:Pd^{2+}$  до 0,4, однако, начиная с соотношения 0,5 она почти не проявляется. В случае малого соотношения компонентов от 0,2 до 0,5 в растворе наблюдается поглощение с максимумом при  $22500\text{ см}^{-1}$ , что говорит о наличии в растворе соединений со структурой  $[PdCl_2(H_2O)_2]$ . При увеличении соотношения  $NaOH:Pd^{2+} > 0,5$  возникает и увеличивается поглощение в области  $27400 - 26500\text{ см}^{-1}$ , что соответствует появлению в растворе соединений с мономерными звеньями  $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$  и  $[Pd(OH)_4]^{2-}$ . При соотношениях  $NaOH:Pd^{2+} > 0,7$  ( $pH > 10$ ) происходит расслаивание коллоидного раствора и выпадение осадка, что не дает возможности регистрировать спектры этих растворов.

На основе полученных растворов комплексов осаждением их на уголь ОУ-Б были приготовлены катализаторы с содержанием 0,6% масс. Pd на носителе. Гидрирование проводили на кинетической установке высокого давления в водной среде с концентрацией МА 0,25 г/мл, при давлении 1,5 МПа, температуре 90 °С, и загрузке катализатора 3% от массы МА. Наибольшую скорость в процессе гидрирования МА проявили катализаторы, полученные адсорбцией ПХГК Pd из их растворов при соотношением  $NaOH:Pd^{2+}$  от 0,4 до 0,6 (масс.).

- Waytt Jr. K. Hydrolysis of palladium chloride. *Chemish Weekblad*, v. **62**, 310-314.
- Троицкий С.Ю., Чувилин А.В. и др. Изучение полигидроксикомплексов в водных растворах  $Na_2PdCl_4$ . // Тез. докл. Междунар. симпоз. по связи между гомогенным и гетерогенным катализом – Новосибирск. 1986. С. 247.

## СЭНДВИЧЕВЫЕ ПЕРОКСОКОМПЛЕКСЫ НИОБИЯ – КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ

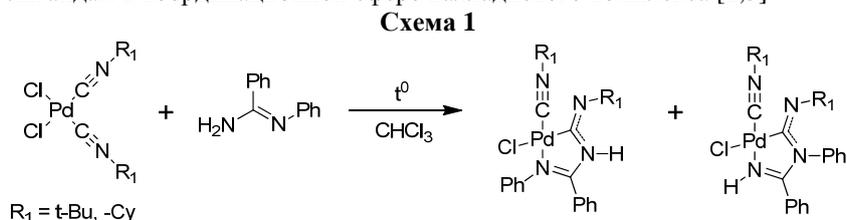
А.В.Тараканова, Э.В.Рахманов, Чжун Синьянь, А.В.Акопян, А.В.Анисимов  
 Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва,  
 Россия  
[sulfur45@mail.ru](mailto:sulfur45@mail.ru)

Большой класс комплексов переходных металлов составляют их сэндвичевые комплексы с лигандами, содержащие фрагменты циклопентадиена, индена и их производных и обладающие большой устойчивостью и способностью катализировать различные органические реакции с высокой эффективностью и селективностью. В настоящей работе были получены новые сэндвичевые инденильные пероксокомплексы ниобия с различными лигандами, пригодные в качестве катализаторов окисления органических соединений серы. В качестве исходных веществ для синтеза инденильных пероксокомплексов ниобия использовались инден, 2-фенилинден, 1,2-(1-инденил)этан и 5,6-диметоксиинден, который можно рассматривать как ближайший аналог бензокраун-эфиров. Кроме того, были получены индены, конденсированные с фрагментами краун-эфира, исходя из 1- и 2-инденонов или инданолов, а также бензо-15-краун-6-эфира с альдегидной группой в ароматическом фрагменте. Сэндвичевые пероксокомплексы ниобия были использованы в качестве катализаторов окисления пероксидом водорода некоторых сероорганических соединений: метилфенилсульфида, бензотиофена и дибензотиофена, входящих в состав сернистых соединений нефти, особенно высококипящих фракций. Комплексы с лигандами, представляющие несвязанные между собой инденильные фрагменты, ведут реакцию окисления сероорганических соединений до сульфоксида, а пероксокомплекс с бис(инденильным) лигандом, полученным из 1,2-(1-инденил)этана, катализирует реакцию до сульфона, что связано с жестким фиксированием в нем инденильных фрагментов. Это позволяет надеяться, что получение других пероксокомплексов с жестко связанными инденильными лигандами может привести к созданию новых каталитических систем с высокой селективностью в окислительных реакциях. Строение пероксокомплексов и продуктов окисления устанавливалось методами спектроскопии ЯМР, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии (электроноспрыск).

## ОСОБЕННОСТИ КАТАЛИЗА РЕАКЦИИ СОНОГАШИРЫ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ АЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОКАРБЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ

Сорокоунов В.Н., Михайлов В.Н., Кинжалов М.А., Балова И.А.\*  
 Санкт-Петербургский государственный университет,  
 Университетский пр. 26, Санкт-Петербург, 198504, Россия  
[irinabalova@yandex.ru](mailto:irinabalova@yandex.ru)

Последнее десятилетие отмечается повышенный интерес к разработке каталитических систем на основе металлокомплексов, содержащих лиганды карбенового типа (*N*-гетероциклические карбены), в качестве альтернативы фосфиновым для гомогенного катализа реакций кросс-сочетания [1]. Их использование обусловлено улучшением таких параметров как каталитическая активность, стабильность, расширение круга применимых субстратов. В отличие от карбеновых комплексов с гетероциклическими лигандами известно лишь незначительное число примеров использования комплексов с ациклическими карбенами. Одним из наиболее перспективных методов синтеза ациклических аминокарбеновых комплексов палладия является реакция металл-прототируемого нуклеофильного присоединения *N*-нуклеофилов к изонитрильным лигандам в координационной сфере палладиевого комплекса [2,3].

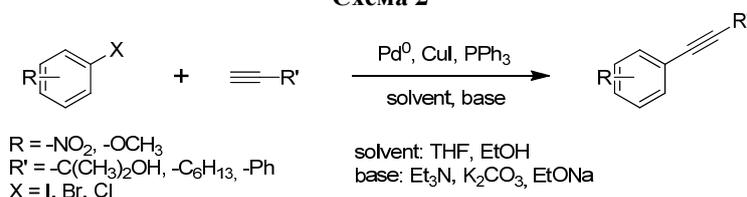


На основе предложенного подхода, были получен ряд каталитических систем при использовании в качестве нуклеофилов амидинов, гидразинов и амидоксимов. Была исследована их каталитическая активность в реакции Соногаширы в сравнении с классическими катализаторами ( $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ,  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ). В случае ациклических карбеновых комплексов необходимо значительно меньшее количество катализатора (0,05 мольных %, TON 2000, TOF 280), реакции проходили при небольшом нагревании (40-60°C) как в классических условиях (THF,  $\text{Et}_3\text{N}$ ), так и в среде этанола при использовании в качестве

### Секция 3

основания  $K_2CO_3$ . Продукты кросс-сочетания были получены с выходами от высоких до количественных. Каталитическая система оказалась не чувствительна к присутствию кислорода воздуха, что привело к упрощению процедуры подготовки растворителей и освободило от необходимости проведения реакции в инертной атмосфере.

Схема 2



Подробно результаты исследования будут представлены в докладе.

[1] Е.А.В.Кantchev, С. J. O'Brien, M.G. Organ. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 2768–2813

[2] К. V. Luzyanin, *et al Organometallics* **2009**, 28, 6559–6566

[3] A.G. Tskhovrebov *et al Organometallics*, **2011**, 30, 863–874

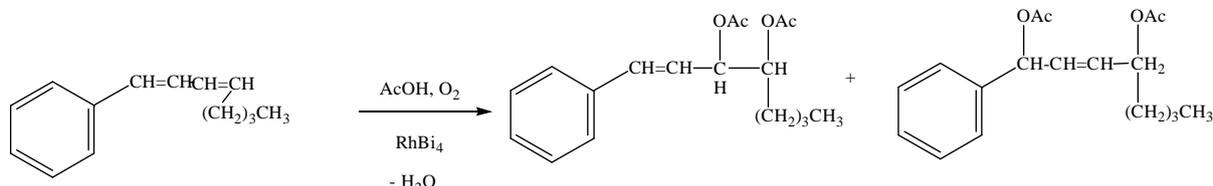
Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента для молодых кандидатов наук (МК-504.2011.3) и грантов Санкт-Петербургского государственного университета (12.37.128.2011, 12.38.14.2011, 12.41.429.2011)

### АЦЕТОКСИЛИРОВАНИЕ ОКТА-1,3-ДИЕНИЛБЕНЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Гриша А.С., де Векки А.В.

Всероссийский научно-исследовательский институт нефтехимических процессов,  
Санкт-Петербург, Россия  
gertsog5000@yandex.ru

Показано, что при ацетоксилировании окта-1,3-диенилбензола в среде ледяной уксусной кислоты в присутствии интерметаллических катализаторов общего формульного состава  $Pd_3Sb, Pd_4Te, PdSn (PdSn_3)$   $RhBi_4, Rh_{10}Te (Rh_2Te)$  и т.п. протекает введение двух ацетоксильных группировок в молекулу субстрата.



Катализаторы получали, как и ранее [1], путем пропитки комплексами или солями соответствующих металлов лиофилизованного 15-й азотной кислотой активированного рекуперационного угля AP-5. Наиболее эффективными каталитическими системами оказались пниктогениды типа  $RhBi_4$  и  $Pd_3Sb$ , причем селективность реакции зависит от электроотрицательности по Оллеру-Рохову вторых элементов, а родий активнее палладия. В ряду одного и того же центрального атома селективность действия вторых элементов каталитической композиции убывает в последовательности:  $As > Te \approx Ge > Sb \approx Ga > Sn \approx Bi > In \approx Tl$ , т.е. в ряду, который был обнаружен ранее для линейных диенов [2]. Эффективность  $RhBi_4$  и  $Pd_3Sb$  определяется более высокими химическими выходами диацетоксипроизводных, из которых больший практический интерес представляет 3,4-диацетоксиокт-1-енилбензол.

Оптимальными условиями проведения реакции являются: температура 100–150 °С и давление 8–9 МПа. Выход диацетоксипроизводных, в зависимости от типа выбранного катализатора, колеблется в диапазоне 60–80 % при селективности образования 3,4-диацетоксиокт-1-енилбензола 70–80 %.

Доказано [2], что в таких системах катализаторы работают в редокс-режиме, т.е. вторые элементы реокисляют палладий или родий, которые в ходе каталитического цикла переходят в нулевую степень окисления, в то время как активной формой центральных металлов является степень окисления не ниже 1+. Вводимый в зону реакции кислород восстанавливает исходную степень окисления второго элемента-модификатора.

1. А.В. де Векки. *Ж. прикл. химии*, 1996, **69**, 1691–1696.

2. А.В. де Векки. Каталитическое окислительное ацетоксилирование ненасыщенных углеводородов: автореф. дис. докт. хим. наук. – СПб., 1994. 49 с.

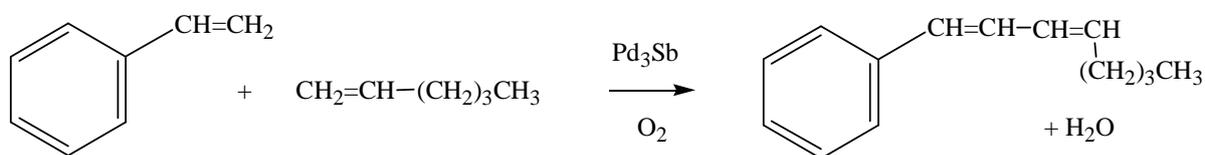
## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ СОЧЕТАНИЕ 1-ГЕКСЕНА И СТИРОЛА

Гриша А.С., де Векки А.В.

Всероссийский научно-исследовательский институт нефтехимических процессов,  
Санкт-Петербург, Россия  
gertsog5000@yandex.ru

Известные реакции окислительного сочетания ненасыщенных соединений протекают стехиометрически в присутствии комплексов  $\text{Pd}^{2+}$  [1]. Переведение таких реакций в разряд каталитических представляет серьезные сложности и в тех случаях, когда достигнуты определенные успехи, максимальное число оборотов  $\text{Pd}^{2+}$  не превышает 1000, что не позволяет рассматривать их как перспективные для промышленной реализации.

На примере реакции сочетания 1-гексена и стирола нами впервые показано, что для решения обозначенной проблемы в определенных случаях возможно применение методов гетерогенного металлокомплексного катализа. Так, в присутствии интерметаллических соединений палладия, представляющих собой преимущественно фазы формульного состава  $\text{Pd}_4\text{Te}$ ,  $\text{Pd}_3\text{Sb}$  и некоторые другие, распределенные по поверхности лиофилизованного азотной кислотой активированного угля, наблюдается реакция сочетания:



Основными побочными реакциями являются: диацетоксилирование [2], преимущественно по удаленной от бензольного кольца двойной связи, и гомотропные взаимодействия ненасыщенных соединений.

Реакция протекает в среде ледяной уксусной кислоты и сильно зависит от степени распределения активной фазы по носителю, где эта фаза, по данным электронно-зондового рентгеноспектрального анализа, в основном сосредоточена в верхних слоях по корочковому типу, а также от температуры и давления. Рекомендуемые параметры проведения реакции: 100 °С и 2–3 МПа.

При изменении условий проведения реакции путем повышения давления до 8–9 МПа наблюдается существенное увеличение продуктов диацетоксилирования, причем протекает как 1,2 (основное направление реакции), так и 1,4 присоединение.

Предполагается, что при окислительном сочетании, как и при ацетоксилировании, интерметаллические катализаторы работают в редокс-режиме.

1. А.К. Яцимирский. Окислительное сочетание непредельных углеводородов и элементоорганических соединений под действием комплексов палладия: дис. докт. хим. наук. – М., 1984. 313 с.
2. А.В. де Векки. Катализ. Теория и практика. – СПб.: Професионал, 2010. 504 с.

## КОМПЛЕКСЫ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА С РЕДОКС-АКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ - БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ АКТИВАТОРЫ СЕРНИСТЫХ МОЛЕКУЛ

Охлобыстин А.О., Охлобыстина А.В., Шинкарь Е.В.

ФГОУ ВПО Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия  
berberova@astu.org

Одним из направлений в развитии металлокомплексного катализа является исследование новых каталитических процессов, протекающих с низкими энергозатратами. В данной работе исследована роль дитиолатного комплекса никеля  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L}_s^{\text{TSQ}})(\text{L}_s^{\text{BDT}}-\text{H})]$  ( $\text{L}_s$  – 1,2-дителиобензол) и трис-о-семихинолятного комплекса хрома  $\text{Cr}^{\text{III}}(3,6\text{-L}^{\text{SQ}})_3$  ( $\text{L}$  – 3,6-дитретбутил-о-бензохинон) в качестве медиаторов одноэлектронного окисления сероводорода и тиолов. Снижение энергетического барьера в реакциях окисления сероводорода, тиолов и полисульфанов исследуемыми комплексами составляет 0,80–1,24В.

Ранее нами было установлено, что комплекс Ni представляет собой анион-радикальную форму малоустойчивого семихинолятного комплекса никеля  $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L}_s^{\text{TSQ}})_2$ , который возможно получить при электрохимическом окислении исходного соединения. При окислении одного из лигандов парамагнитного комплекса хрома образуется активная бензохиноновая форма. Оба комплекса в процессе

окисления сернистых молекул восстанавливаются и вновь выступают активаторами еще неокисленных сернистых молекул. Особый интерес к использованию новых металлокомплексных медиаторов с редокс-активными лигандами связан с обнаруженными у них бифункциональными свойствами: данные комплексы осуществляют одновременно координацию малой молекулы и перенос электрона за счет лиганда.

Каталитические свойства комплексов Ni и Cr подтверждены в результате исследования взаимодействия  $\text{H}_2\text{S}$ , тиолов ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SH}$ ,  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ ) с алифатическими (гексен-1, октен-1) и ароматическими (бензолом, толуолом, бензойной кислотой) субстратами в присутствии новых медиаторов. Было зафиксировано образование соответствующих алифатических и ароматических тиолов и сульфидов с выходами 62-75%. Механизм активации сероводорода, тиолов и полисульфанов металлокомплексными включает в себя следующие стадии: образование катион-радикалов сернистых молекул, дальнейшая их фрагментация и взаимодействие с соответствующими субстратами образующихся радикальных частицы. Проведенная работа показывает перспективность исследования комплексов  $[\text{Cu}_4\text{N}][\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L}_s^{\text{TSQ}})(\text{L}_s^{\text{BDT}}-\text{H})]$  ( $\text{L}_s$ -1,2-дифенилбензол) и  $\text{Cr}^{\text{III}}(3,6\text{-L}^{\text{SQ}})_3$  для активации сернистых соединений с последующей регенерацией лигандного окружения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 09-03-00677а)

### ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ ДИЭТИЛМАЛОНАТА К НИТРОСТИРОЛУ В ПРИСУТСТВИИ ДИАМИННЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Резников А.Н.<sup>1</sup>, Тюрин А.П.<sup>1</sup>, Климочкин Ю.Н.<sup>2</sup>

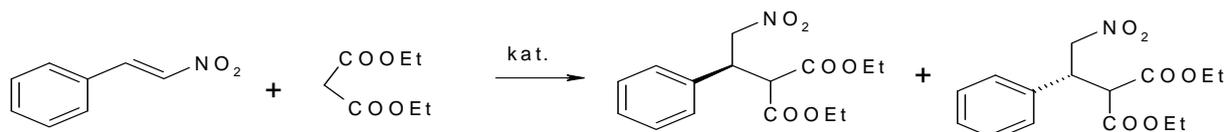
<sup>1</sup>Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

<sup>2</sup>ООО «Сайклан», Самара, Россия [orgchem@samgtu.ru](mailto:orgchem@samgtu.ru)

Реакции присоединения по Михаэлю являются одним из важнейших методов образования новых углерод-углеродных связей в органическом синтезе. В последние годы особое значение приобретает разработка подходов к энантиоселективному образованию углерод-углеродных связей, и с этой точки зрения наиболее перспективным представляется применение энантиоселективного металлокомплексного катализа для осуществления подобных реакций.

Среди многочисленных активированных непредельных соединений, способных участвовать в реакциях присоединения по Михаэлю нитроалкены наиболее привлекательны с точки зрения их использования в синтезе энантиомерно чистых аминокислот и пятичленных гетероциклов, в частности, замещенных пирролидин-2-онов, обладающих ярко выраженной ноотропной активностью.

Нами показано, что комплексы Ni, Co, Mn и Cu с (*R,R*)- и (*S,S*)-1,2-транс-ди(бензиламино)циклогексаном являются эффективными катализаторами присоединения диэтилмалоната к нитростиролу:



Энантиомерный избыток продукта присоединения в зависимости от типа катализатора и условий проведения реакции составляет 40-92 %. При этом использование хирального лиганда (*R,R*)-конфигурации приводит к образованию диэтил-2-нитро-1-(*S*)-фенилэтилмалоната, а (*S,S*)-конфигурации – к (*R*)-изомеру.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007 – 2012 гг.» (Гос. контракт № 16.512.11.2011).

### НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ ИНДАЗОЛА К ТРОЙНОЙ СВЯЗИ CN ЦИКЛОГЕКСИЛИЗОНИТРИЛА В КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРЕ Pd(II)

Кинжалов М. А.<sup>1</sup>, Боярский В. П.<sup>1</sup>, Долгушин Ф. М.<sup>2</sup>, Кукушкин В. Ю.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

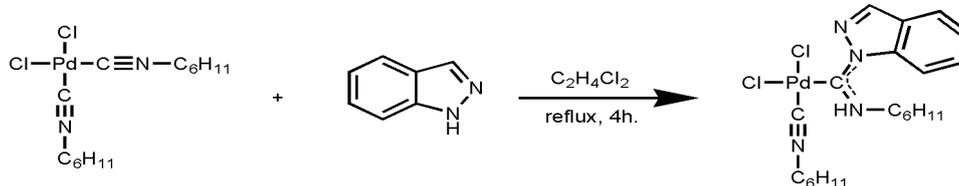
<sup>2</sup>ИНЭОС РАН, Москва, Россия

[mihail\\_kinzhlov@himperator.ru](mailto:mihail_kinzhlov@himperator.ru)

Координация изонитрилов к металлоцентру приводит к кардинальному изменению их реакционной способности. В результате открывается возможность проведения реакций нуклеофильного присоединения к тройной связи CN достаточно слабых нуклеофилов, которые в обычных условиях не

вступают в реакцию с изонитрилами [1]. В частности, при этом могут быть получены карбеновые комплексы с аминогидразиновым фрагментом, которые хорошо зарекомендовали себя как катализаторы реакций кросс-сочетания [2].

Нами изучено взаимодействие индазола с бис(циклогексилзонитрил)палладий дихлоридом. Индазол является слабым основанием и проявляет крайне слабые нуклеофильные свойства. Однако благодаря координации изонитрила к металлу, происходит активация тройной связи, что делает возможным протекание реакции нуклеофильного присоединения:



В результате реакции образуется карбеновый комплекс палладия, содержащий аминогидразиновый фрагмент, включённый в структуру индазола. Полученное соединение охарактеризовано с помощью комплекса физико-химических методов анализа (элементный анализ, масс-спектрометрия ESI<sup>+</sup>, ИК, ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}). Кроме того, структура соединения была определена с помощью метода РСА.

В ИК спектре соединения наблюдается одна сильная полоса валентных колебаний связи  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  при  $2237\text{ см}^{-1}$ , что подтверждает наличие в продукте только одной изонитрильной группы. Полоса в области  $3200\text{--}3120\text{ см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям связи  $\nu(\text{N}\text{--}\text{H})$  карбенового фрагмента  $\text{C}=\text{N}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_{11}$ . В ЯМР <sup>1</sup>H спектре наблюдается дублетный сигнал на 9,21 м.д., соответствующий протону  $\text{Pd}\text{--}\text{C}_{\text{carbene}}=\text{N}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_{11}$ . В ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} спектрах наблюдаются характерные сигналы третичных атомов водорода и углерода карбенового фрагмента при 5.0 и 62 м.д., в то время как третичные атомы изонитрильного лиганда расположены при 3.8 и 56 м.д., соответственно.

Исследована каталитическая активность полученного комплекса в реакции Сузуки на примере модельной реакции 4-метоксибромбензола с фенолбороновой кислотой.

*Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (мероприятие 1.2.1, госконтракт П-676 от 20.05.2010) и за счёт грантов СПбГУ на проведение НИР в 2011–2013 гг. и РФФИ № 11-03-00048.*

1.R. Michelin, A.J.L. Pombeiro, M.F.C. Guedes da Silva. *Coord. Chem. Rev.*, 2001, **218**, 75–112.

2.K.V. Luzyanin, A.G. Tskhovrebov, M.C. Carias, M.F.C. Guedes da Silva, A.J.L. Pombeiro, V.Y.

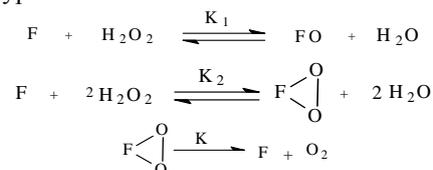
Kukushkin. *Organometallics*, 2009, **28**, 6559–6566

### КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ КОБАЛЬТА

Логинова О.Н.

*Алтайский государственный университет, Барнаул, Россия das50@mail.ru*

Работа посвящена изучению каталитической активности ионов кобальта (II) на реакцию разложения пероксида водорода в водном растворе под действием высокочастотного электромагнитного поля мощностью менее 1Вт. Для количественного сравнения результатов каталитическая активность исследовалась по скорости разложения пероксида водорода в одинаковых условиях при наложении поля и без него. Опыты проводились при pH=4,2. Концентрация пероксида водорода определялась перманганатометрическим методом и менялась в пределах 0,09-0,2 моль/л; концентрация комплексного соединения кобальта в реакционной смеси составляла  $2,4 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Воздействие высокочастотного поля (ВЧ-поля) на исследуемые процессы осуществлялось с помощью генератора сигналов ГЗ-19А с диапазоном частот 30-200 МГц. Схема ячейки, в которой происходило воздействие ВЧ-поля на исследуемый раствор, описана в работе [1]. Найденные опытные данные согласуются со схемой каталитического разложения пероксида водорода с образованием двух промежуточных соединений типа Аррениуса и описываются тремя уравнениями:



где  $K_1$ - константа равновесия неактивной формы комплекса,  $K_2$ - константа равновесия активной формы комплексного соединения кобальта с пероксидом,  $K$ - константа разложения промежуточного продукта,

F- ион кобальта(II). Найденные константы оказались равным:  $K_1=0,30$ ;  $K_2=75,6$ ;  $K=8,30$  (без ВЧ- поля) и  $K_1=0,40$ ;  $K_2=82,6$ ;  $K=8,40$  (с ВЧ- полем).

Среднее значение порядка реакции относительно пероксида, вычисленное по методу Вант-Гоффа, оказалось равным 0,54 (без ВЧ-поля) и 0,55 (в присутствии ВЧ-поля), однако зависимость скорости разложения  $H_2O_2$  от концентрации  $H_2O_2$  указывает на более сложный механизм. ВЧ-поле оказало влияние на скорость реакции на частоте  $\sim 90$  МГц при длительности облучения 2 часа.

Следует отметить, что схема каталитического разложения пероксида водорода ионами кобальта в водном растворе включает образование двух промежуточных продуктов в отличие от некоторых других d-элементов, где образуется один промежуточный продукт.

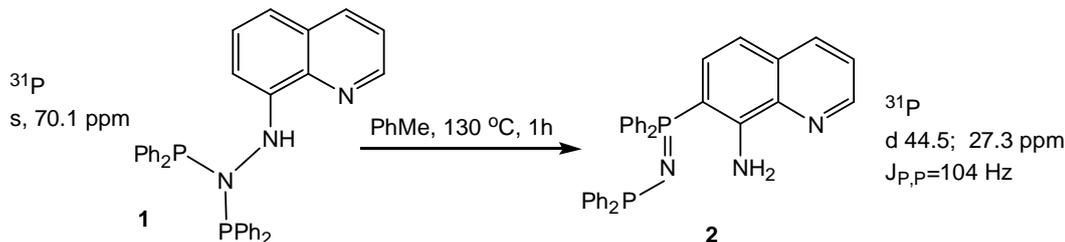
1. I. E. Stas, T. S. Ivonina, V. P. Shipunov. *J. Electroanalysis*, 2005, **17/5**, 163 – 166.
2. Г.В. Ефимова, Ю.А. Макашев. *Проблемы современной бионеорганической химии*, Наука, Сиб. отделение, 1986, 103 – 108.

### ФОСФОР-АЗОТИСТЫЕ ЛИГАНДЫ НА ОСНОВЕ ХИНОЛИЛГИДРАЗИНА. НОВЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ

Панова Ю.С., Лукоянова О.В., Суцев В.В., Корнев А.Н., Черкасов А.В.

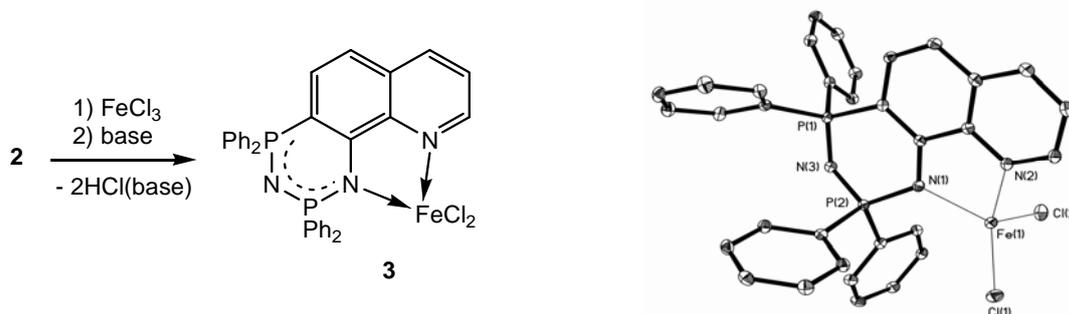
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Н.Новгород, Россия

Перегруппировки фосфоразотистых лигандов в координационной сфере металлов являются важным синтетическим подходом к новым типам координационных и металлоорганических соединений. Описанная нами ранее перегруппировка  $R_2P-NR-NR- \rightarrow RN=PR_2-NR-$  [1] оказалась не единственной в ряду фосфиногидразидных лигандов. Для ароматических производных дифосфиногидразина нами была зафиксирована термически индуцированная миграция блока  $[(Ph_2P)_2N]$  от атома азота к ближайшему атому углерода хинолильного заместителя. При этом DFT расчет показал, что общая энергия изомера **2** меньше энергии изомера **1** на 11.9 ккал/моль.



Интересно то, что такая же перегруппировка осуществляется и при взаимодействии **1** с силиламинидом лития,  $LiN(SiMe_3)_2$ . Согласно данным РСА образуется димер монолитиевой соли лиганда **2**, причем литий адаптирован в пятичленном хелатном цикле с участием пиридинского атома азота.

При нагревании лиганда **2** с треххлористым железом в толуоле происходит депротонирование аминогруппы, сопровождающееся циклизацией с образованием фосфоразотистого аналога фенантролина **3**.



Геометрия фосфор-азотистого гетероцикла в комплексе **3** близка к планарной. Следует отметить, что в данном гетероцикле нет чередующихся двойных и одинарных связей в их классическом понимании. Расстояния P-N увеличиваются последовательно в порядке:  $P(1)-N(3)$  1.592 Å >  $N(3)-P(2)$  1.603 Å >  $P(2)-N(1)$  1.634 Å. В молекуле **3** фосфориминный азот образует чуть более короткую связь с железом по сравнению с пиридинским фрагментом, что свидетельствует о прочности комплекса.

Интересно заметить, что такая реакция идет и при взаимодействии **1** с  $FeBr_2$ , однако с небольшим ( $\sim 5-10\%$ ) выходом продукта.

1. A.N. Kornev, et al. *Inorganic Chemistry*, 2010, **49**, 9677–9682

## ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ГЛИЦИНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ (II) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ДМСО И АЦЕТОНА

Спичко А.В., Михеев С.В., Шарнин В.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
oxt705@isuct.ru

Авторами изучено комплексообразование меди (II) с глицинат-ионом ( $\text{Gly}^-$ ) в водных растворах диметилсульфоксида и ацетона. В настоящее время накоплено значительное количество данных по константам устойчивости комплексов d-металлов с ацидолигандами карбоксилатного типа в водно-органических растворителях [1-3]. Термодинамические данные представлены в гораздо меньшей степени.

В настоящей работе определены энтальпии реакций комплексообразования указанных систем в области концентраций ДМСО 0,0÷0,9 мол. доли и ацетона 0,0÷0,4 мол. доли. Измерения проводили с при помощи калориметра титрования при 298 К,  $\mu = 0,1(\text{NaClO}_4)$ .

Установлено, что энтальпии первой и второй ступеней координации уменьшаются с ростом содержания органического компонента в смешанном растворителе. Максимальное увеличение экзотермичности комплексообразования (на 38%) зафиксировано для мол. доли ДМСО 0,7.

Известно, что изменения термодинамических характеристик реакций комплексообразования при переходе от воды к водно-органическим растворителям находится в пределах изменений соответствующих характеристик для лиганда, взятых с обратным знаком (правило диапазонов) [4]. Количественным критерием данного правила служит коэффициент различий. При расчетах выяснилось, что разница в энтальпийных характеристиках участников образования моноглицинатных комплексов меди (II) практически отсутствует при замене одного растворителя на другой. Ранее подобная картина наблюдалась и при комплексообразовании с ионами других металлов, например с Ni(II) и Ag(I) [5].

Таким образом, появляется возможность использования закономерностей в изменении энтальпийных характеристик реакций комплексообразования и сольватации реагентов для прогнозирования тепловых эффектов реакций образования карбоксилатных комплексов ионов переходных металлов в смесях воды с растворителями различных классов.

1. В.А. Исаева В.А., В.В. Наумов., Ж.Ф. Гессе., В.А. Шарнин. *Коорд. хим.*, 2008, **34**, 631.
2. Ю.Ю. Фадеев., В.А. Шарнин., В.А.Шорманов. *Ж. неорг. хим.*, 1997, **42**, 1220-1223.
3. В.А. Исаева., С.Ф. Леденков., В.А. Шарнин., В.А. Шорманов. *Коорд. хим.*, 1995, **21**, 396-400.
4. С.Ф. Леденков., В.А. Шарнин. *Химия и хим. технология*. 2005, **48**, 12-18.
5. В.К. Абросимов и др. Достижения и проблемы теории сольватации: Структурно-термодинамические аспекты. М.: Наука, 1998, 247 с.

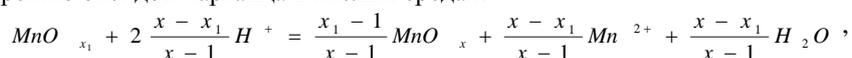
Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (госконтракт № 02.740.11.0253).

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ШАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ В КАЧЕСТВЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ДИОКСИДА МАРГАНЦА ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Годунов Е.Б., Горичев И.Г., Артамонова И.В.

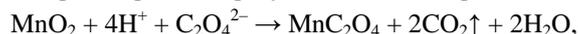
Московский государственный технический университет «МАМИ», Москва, Россия  
gen225@rambler.ru

Переработка отработанных химических источников тока (ХИТ) является одной из важнейших задач человечества, так как уже более 100 лет первичные марганцево-цинковые элементы с соевым электролитом (элементы Лекланше) и батареи из них являются основным типом первичных химических источников тока. В настоящее время во всем мире ежегодно производятся 7-9 млрд. таких элементов. Широкое распространение марганцево-цинковых элементов связано с удачным сочетанием ряда их качеств: относительной дешевизны, удовлетворительных электрических показателей, приемлемой сохраняемости и удобства в эксплуатации. Поставленная задача решается путем использования последовательности технологических процессов выщелачивания марганца, где в качестве комплексообразующего соединения на стадии растворения измельченной массы ХИТ – следует применять шавелевую кислоту. Оксалат-ионы подавляют реакцию диспропорционирования, препятствуя полному растворению оксидов марганца в кислых средах:

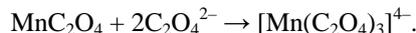


где  $x_1$  – исходный и  $x$  – конечный составы оксидной фазы.

На начальных стадиях процесса растворения образуется оксалат марганца по реакции:



который в избытке раствора щавелевой кислоты образует с оксалат-ионами комплексное соединение по реакции:



Октаэдрическая координация в комплексном соединении несколько искажена вследствие эффекта Яна–Теллера. При непосредственном растворении диоксида марганца в растворах щавелевой кислоты образование комплекса затруднено, поэтому использовались сернокислые растворы щавелевой кислоты. На основании проведенных экспериментальных исследований и изучения механизма растворения найдены оптимальные условия выщелачивания марганца в кислой среде: оптимальное соотношение концентраций оксалат-ионов и ионов марганца при 80°C 1:5 при pH = 1,5–2,5.

Полученное комплексное соединение марганца  $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$  подвергают прокаливанию в атмосфере кислорода, в результате этого процесса образуется диоксид марганца  $\text{MnO}_2$ , с чистотой удовлетворяющей его повторному использованию для изготовления новых ХИТ.

*Работа выполнена при поддержке государственного контракта №П 205 Программы: «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы».*

### КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ГИДРОКАРБОМЕТОКСИЛИРОВАНИЯ ОКТЕНА-1 ПРИ КАТАЛИЗЕ СИСТЕМОЙ $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2 - \text{PPh}_3 - p\text{-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТА}$

Севостьянова Н.Т., Баташев С.А., Аверьянов В.А.,

Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого,

Тула, Россия

*pilgrim.tula.ru@gmail.com*

Гидрокарбоалкоксилирование алкенов является перспективным методом синтеза сложных эфиров [1]. Наиболее эффективными каталитическими системами, используемыми для этой реакции, являются палладийфосфиновые комплексы, промотированные свободными органофосфинами и органическими сульфокислотами [1-3]. Действуя совместно, эти соединения оказывают стабилизирующий эффект на катализатор, одновременно повышая его активность.

Объектом исследования в данной работе была реакция гидрокарбометоксилирования октена-1, катализируемая системой  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2 - \text{PPh}_3 - p\text{-толуолсульфокислота}$  (TsOH). Реакция представляет практический интерес, поскольку основной ее продукт, метилпеларгонат, является реагентом для синтеза ванилиламида пеларгоновой кислоты, используемого в качестве компонента лекарственных мазей. В широком диапазоне концентраций реагентов и компонентов каталитической системы изучены кинетические закономерности этой реакции.

Показано, что реакции образования всех трех изомеров имеют первый порядок по октену-1 и TsOH, дробный – по  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ , а зависимости скорости их образования от концентрации  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{PPh}_3$  и  $\text{P}(\text{CO})$  имеют экстремальный характер с максимумом при  $[\text{CH}_3\text{OH}] = 0,23$  моль/л,  $[\text{PPh}_3] = 8 \cdot 10^{-3}$  моль/л и  $\text{P}(\text{CO}) = 3,1$  МПа соответственно. Продемонстрировано тормозящее действие на реакции анионов  $\text{Cl}^-$  и независимость их скорости от концентрации тозилат-анионов.

На основе результатов проведенных исследований и имеющихся представлений в области металлокомплексного катализа реакций карбонилирования ненасыщенных соединений [1-4], предложен механизм гидрокарбоалкоксилирования октена-1, включающий три каталитических цикла, отражающих конкурентное образование изомерных сложных эфиров. Показано, что ключевыми интермедиатами этих циклов являются ионные пары гидридных, алкильных и ацильных комплексов палладия катионного типа и тозилат-анионов. Методом квазиравновесных концентраций получены кинетические уравнения образования метилпеларгоната, метил-2-метилкаприлата и метил-2-этилэнантата, представляющие собой идентичные по виду дробно-линейные функции, отражающие множественность форм катализатора.

Система этих уравнений может рассматриваться как модель дифференциальной селективности гидрокарбометоксилирования октена-1. Определены параметры полученных уравнений, отражающие вклад различных форм интермедиатов в общий баланс предшественника  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ . Продемонстрирована адекватность полученной системы кинетических уравнений экспериментальным данным.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, № проекта 09-08-00890а.*

1. G. Kiss. *Chem. Rev.* 2001, **11**, 3435-3456.
2. В.А. Аверьянов, Н.Т. Севостьянова, С.А. Баташев. *Нефтехимия*, 2008, **48**, 286-294.
3. A. Vavasori, L. Toniolo, G. Cavinato. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2003, **191**, 9-21.
4. T. Fanjul, G. Eastham, N. Fey, A. Hamilton, A.G. Orpen, P.G. Pringle, M. Waugh *Organometallics*, 2010, **29**, 2292-2305.

**ОЦЕНКА ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ФОСФИНПАЛЛАДИЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ЗНАЧЕНИЙ ЭФФЕКТИВНЫХ ЭНЕРГИЙ АКТИВАЦИИ И ПАРАМЕТРОВ КИНЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ РЕАКЦИЙ ГИДРОКАРБОАЛКОКСИЛИРОВАНИЯ, КАТАЛИЗИРУЕМЫХ СИСТЕМОЙ Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>-п-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТА**

Севостьянова Н.Т., Баташев С.А., Демерлий А.М., Аверьянов В.А.,  
Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого,  
Тула, Россия piligrim.tula.ru@gmail.com

В диапазоне температур 363-393 К установлены кинетические закономерности реакций гидрокарбоалкоксилирования циклогексена циклогексанолом и метанолом при катализе реакции системой Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> – PPh<sub>3</sub> – п-толуолсульфокислота (TsOH). Показано, что реакции имеют первый порядок по циклогексену и TsOH, дробный – по Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, а зависимости скорости реакции от концентрации PPh<sub>3</sub>, спиртов и P<sub>CO</sub> имеют экстремальный характер. Полученные данные интерпретированы каталитическим циклом, включающим в качестве интермедиатов ионные пары, содержащие гидрид-, алкил- и ацилпалладиевые комплексы, а также реакциями лигандного обмена, ответственными за вывод части активных палладийфосфиновых комплексов из каталитического цикла [1, 2]. Снижение удельной активности предшественника катализатора Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> с ростом его концентрации, выражающееся в дробном порядке, обосновано с точки зрения сильного координирующего действия анионных лигандов Cl<sup>-</sup> по отношению к палладиевому центру, обуславливающего образование малоактивных хлорсодержащих палладийфосфиновых комплексов [1, 3, 4]. Такая точка зрения подтверждена тормозящим действием на исследуемую реакцию хлоридов щелочных металлов, убывающим в следующем ряду:



Методом квазиравновесных концентраций получены кинетические уравнения, адекватно описывающие экспериментальные данные. Определены параметры кинетических уравнений и соответствующие им эффективные энергии активации. На основе последних дана оценка энтальпий образования комплексов Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OH)<sub>2</sub>, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> и HSol[Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Cl)(Sol)] из Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Sol)<sub>2</sub>, где Sol – молекула растворителя (толуол). Продемонстрировано симбатное изменение их значений с донорно-акцепторными свойствами лигандов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, № проекта 09-08-00890а.

1. В.А. Аверьянов, Н.Т. Севостьянова, С.А. Баташев. *Нефтехимия*, 2008, **48**, 286-294.
2. T. Fanjul, G. Eastham, N. Fey, A. Hamilton, A.G. Orpen, P.G. Pringle, M. Waugh. *Organometallics*, 2010, **29**, 2292-2305.
3. В.А. Аверьянов, Н.Т. Севостьянова, С.А. Баташев, Н.М. Носова. *Кинетика и катализ*, 2006, **47**, 381-390.
4. Е.Г. Чепайкин, А.П. Безрученко, А. Бенъеи, Ф. Йо. *Известия АН СССР. Сер. Хим.*, 1989, № 3, 743.

**ФОРМИРОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ И МЕДИ С LiAlH<sub>4</sub> И ЕГО АЛКОКСИГИДРИДНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ**

Титова Ю.Ю., Бельх Л.Б., Шмидт Ф.К.  
Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия belykh@chem.isu.ru

Несмотря на почти полувековой период изучения и промышленного использования каталитических систем циглеровского типа в гидрогенизационном катализе некоторые аспекты механизма формирования и природы активных частиц требуют дальнейших исследований. В частности, не выяснена полностью роль алюминийсодержащих восстановителей. В докладе обобщены результаты исследования каталитических систем на основе ацетилацетонатов Co, Ni и Cu в сочетании с LiAlH<sub>4</sub>, LiAlH(*трет*-BuO)<sub>3</sub> и смесью LiAlH(*трет*-BuO)<sub>3</sub> и LiAlH<sub>2</sub>(*трет*-BuO)<sub>3</sub> методами УФ, ИК, ЭПР, ЯМР спектроскопии, РФА и ТЭМ. Для системы Ni(асас)<sub>2</sub>-LiAlH<sub>4</sub> установлено, что при любых соотношениях Red/Ni она проявляет каталитическую активность в гидрировании алкенов только после введения протондонорных веществ. Особенностью этой системы является способность образующихся нанокластеров никеля катализировать разложение не только алана, но и LiAlH<sub>4</sub>. Адсорбируясь на поверхности, AlH<sub>4</sub><sup>-</sup>-анионы выступают в качестве стабилизаторов нанокластеров никеля. Кроме того, AlH<sub>4</sub><sup>-</sup>-анионы и продукты каталитического разложения LiAlH<sub>4</sub>, блокируя активные центры поверхности никеля, являются каталитическими ядами. Взаимодействие активаторов с LiAlH<sub>4</sub> и продуктами его разложения, блокирующими активные центры гидрогенизации, приводит к формированию катализаторов гидрирования. В тоже время катализаторы гидрирования аренов на основе Ni(асас)<sub>2</sub> формируются только при добавлении LiAlH<sub>4</sub> в виде порошка к

раствору  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ . Формирование катализатора происходит в условиях, когда концентрация  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  во много раз превосходит концентрацию  $\text{LiAlH}_4$ . При этом минимизируются реакции разложения гидридов Al с образованием неактивных в катализе алюминидов никеля, а образующийся  $\text{Ni}(0)$  осаждается на  $\text{Li}(\text{acac})$  – практически не растворимом в используемых растворителях и на непрореагировавшем  $\text{LiAlH}_4$ . В отличие от никелевых катализаторов, в системе  $\text{Co}(\text{acac})_2\text{-LiAlH}_4$  возможно реализуется гомогенно-гетерогенный катализ. Комплексы  $\text{Co}(0)$ ,  $\text{Co}(I)$ , образующиеся при восстановлении  $\text{Co}(II)$ , также катализируют распад  $\text{LiAlH}_4$  до соединения с восстановленным алюминием, но при этом часть  $\text{Co}(0)$  сохраняется в растворе и является либо каталитически активным, либо осаждается на наночастицах, формируя активные комплексы. При использовании  $\text{LiAlH}(\text{трет-BuO})_3$  отравление катализатора избытком  $\text{LiAlH}(\text{трет-BuO})_3$  не наблюдается, а TOF и TON растут с увеличением  $\text{Red/Ni}(\text{Co})$ . Определены количественные характеристики изученных каталитических систем в процессах гидрирования модельных соединений: стирол, бензол, нафталин и антрацен. Предложены схемы формирования и модели наноразмерных частиц, содержащих металл в нулевой степени окисления и лигандную оболочку, стабилизирующую наночастицы.

*Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (ГК № П1344).*

### ПОЛУЧЕНИЕ СВЕРХВОССТАНОВЛЕННЫХ КОБАЛАМИНА И КОБИНАМИДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СУЛЬФОКСИЛАТА

Деревеньков И.А., Сальников Д.С., Макаров С.В.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
derevenkov@russia.ru*

Кобаламин (витамин  $\text{B}_{12}$ ,  $\text{Cbl}$ ) и кобинамид (не содержащий диметилбензимидазольный фрагмент аналог кобаламина,  $\text{Cbi}$ ) являются природными комплексами кобальта с коррином. Известно, что ион кобальта в данных соединениях может существовать в виде  $\text{Co}(III)$ ,  $\text{Co}(II)$  и  $\text{Co}(I)$  [1]. Восстановление  $\text{Co}(III) \rightarrow \text{Co}(II)$  подробно изучено на примере реакции кобаламина с аскорбиновой кислотой, формиатом и другими восстановителями, кинетика же второй стадии ( $\text{Co}(II) \rightarrow \text{Co}(I)$ ) практически не исследована; имеются лишь сведения о возможности получения  $\text{Cbl}(I)$  с использованием в качестве восстановителей цинка и цитрата  $\text{Ti}(III)$ . В данной работе спектрофотометрическим методом изучена кинетика восстановления гидрокобаламина и кобинамида сульфоксилатом  $\text{SO}_2^{2-}$  (продуктом разложения диоксида тиомочевины в щелочной среде в анаэробных условиях), определены активационные параметры процесса. Установлено, что восстановление гидрокобаламина и кобинамида с сульфоксилатом в щелочной среде в анаэробных условиях протекает в два этапа. На первой стадии с высокой скоростью образуется шестикоординационный комплекс  $\text{Co}(II)$  с  $\text{SO}_2^{\cdot-}$ . Следующий этап (образование комплексов  $\text{Co}(I)$ ) протекает значительно медленнее (для  $\text{Cbl}$   $k_{\text{Co}(III) \rightarrow \text{Co}(II)} = 1825 \pm 38 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ ,  $k_{\text{Co}(II) \rightarrow \text{Co}(I)} = 2.83 \pm 0.11 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$  при  $25^\circ \text{C}$ ,  $\text{pH} 13$ ) и характеризуется первыми порядками по кобаламину (кобинамиду) и сульфоксилату. Установлено, что восстановление  $\text{Cbi}(II)$  до  $\text{Cbi}(I)$  протекает медленнее, чем восстановление  $\text{Cbl}(II)$ . Активационные параметры второй стадии восстановления равны:  $\Delta S^\ddagger = -114 \pm 2 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$ ,  $\Delta H^\ddagger = 37 \pm 2 \text{ кДж}/\text{моль}$  (для  $\text{Cbl}$ );  $\Delta S^\ddagger = -114 \pm 2 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$ ,  $\Delta H^\ddagger = 36 \pm 1 \text{ кДж}/\text{моль}$  (для  $\text{Cbi}$ ). Впервые показано, что  $\text{Cbl}(I)$  способен восстанавливать ион-радикал  $\text{SO}_2^{\cdot-}$  до сульфоксилата  $\text{SO}_2^{2-}$ . На основании полученных экспериментальных данных предложены схемы восстановления кобаламина и кобинамида сульфоксилатом.

1. K.L. Brown. *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 2075–2149.

*Работа выполнена в соответствии с научной программой гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых (МК-2618.2010.3).*

### ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ КАРБОНИЛАТ-АНИОНА $[(\mu\text{-H})\text{OS}_3(\text{CO})_{10}]^-$ С ХЛОР-, И ФТОРЗАМЕЩЕННЫМИ ЭТИЛЕНАМИ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

Савков Б.Ю., Максаков В.А.

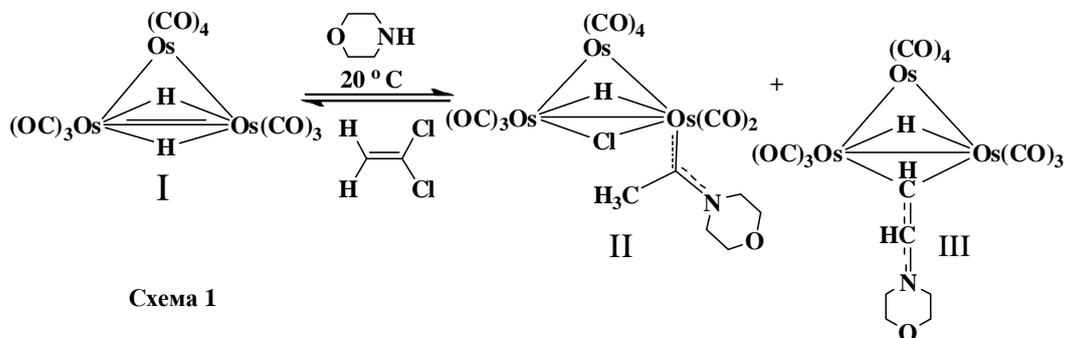
<sup>1</sup>*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

*Britvozavr@gmail.com*

Роль металлокомплексов в реакциях активации органических соединений заключается в предоставлении своих орбиталей реагентам для образования общих донорно-акцепторных связей, т.е. комплексы в таких процессах являются электрофилами. Исключение составляют в основном реакции окислительного присоединения, в которых формально центральный атом считается нуклеофилом.

В настоящей работе рассматриваются реакции, в которых гидридокарбонильный кластерный комплекс является реальным нуклеофилом. Отрицательный заряд в таком кластерном комплексе возникает вследствие отрыва гидридного атома водорода в виде протона основанием. В качестве оснований использовались гетероциклические амины (морфолин, тиоморфолин, 1,4-диазабициклооктан), а в качестве электрофилов – хлор и фторзамещённые этилены (винилиденхлорид, транс-1,2-дихлорэтилен, тетрахлорэтилен, трифторхлорэтилен). В исследованных реакциях при комнатной температуре происходит образование или разрыв связей C–C, C–N, C–H, N–H, C–Cl, C–Os, Os–Cl. Механизмы реакций в качестве одной из стадий включают образование карбенов, что подтверждает выделение



карбеновых комплексов. Пример – реакция  $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$  с винилиденхлоридом и морфолином, в которой образуется комплекс с терминальным карбеновым лигандом, а также комплекс, содержащий мостиковый этиленовый фрагмент.

В случае использования в реакции тиоморфолина изменяется соотношение продуктов в сторону увеличения количества кластера **III**. Реакции с трифторхлорэтиленом осложняются его способностью реагировать непосредственно с амином, однако и в этом случае был выделен продукт, содержащий терминальный карбеновый лиганд.

Следует заметить, что во всех реакциях происходит гидрирование этиленового фрагмента, что необходимо для образования карбенового лиганда. Так, даже в реакции с тетрахлорэтиленом, не содержащем атомов водорода, был получен карбеновый комплекс. Вновь синтезированные соединения охарактеризованы по данным ИК-, ЯМР-спектроскопии, а также элементного и рентгеноструктурного анализа.

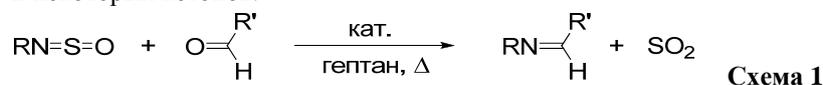
*Работа выполнена при финансовой поддержке ГК № 02.740.11.0628.*

### РЕАКЦИИ ОКСО-ИМИДНОГО ГЕТЕРОМЕТАТЕЗИСА, КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ ОКСО- И ИМИДНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, НАНЕСЕННЫМИ НА СИЛИКАГЕЛЬ

П. А. Жижко, А. А. Жижин, Д. Н. Зарубин, Н. А. Устынюк  
ИИЭОС РАН, Москва, Россия  
zhibob@mail.ru

Реакции гетерометатезиса кратных связей углерод-гетероатом и гетероатом-гетероатом представляют собой относительно новый класс металл-катализируемых превращений. Наиболее широкими прикладными перспективами в этой области обладают реакции переноса имидной группы, протекающие при участии имидных комплексов переходных металлов. Однако лишь в немногих случаях эти реакции удалось осуществить в каталитических условиях. Ранее в нашей лаборатории было найдено, что оксо- и имидные комплексы молибдена и ванадия являются катализаторами гетерометатезисного имидирования альдегидов *N*-сульфинил-аминими [1] (схема 1).

Иммобилизацией  $\text{VOCl}_3$  на поверхности силикагеля получена серия гетерогенных катализаторов, активность которых оказалась на порядок выше, чем у гомогенного  $\text{VOCl}_3$ . Наибольшую активность среди них проявляют катализаторы с невысоким содержанием ванадия (1–2%) на силикагеле, частично дегидроксилированном при  $500^\circ\text{C}$ . На их основе разработан экспресс-метод получения иминов широкого круга альдегидов и некоторых кетонов.



Строение каталитических центров и свойства поверхности гетерогенных катализаторов, полученных при разных условиях (варьирование температуры предварительной обработки носителя и количества наносимого  $\text{VOCl}_3$ ), были изучены методами спектроскопии комбинационного рассеяния, УФ-спектроскопии

диффузного отражения, твердофазной ЯМР спектроскопии на ядрах  $^{51}\text{V}$ , РФЭС, элементного анализа, адсорбции азота и мониторинга адсорбции  $\text{CD}_3\text{CN}$  на кислотных центрах поверхности с помощью ИК спектроскопии диффузного отражения. Полученные данные показывают, что при невысоких нагрузках  $\text{VOCl}_3$  ( $\leq 5$  мол% V) каталитические центры представляют собой изолированные тетраэдрические  $d^0$ -фрагменты общей структуры  $(\equiv\text{SiO})_n\text{V}(=\text{O})\text{Cl}_{3-n}$ , где  $n = 1, 2$ . При увеличении количества наносимого  $\text{VOCl}_3$  происходит частичное восстановление ванадия до состояния  $d^1$ , и, по-видимому, агрегация ванадиевых центров.

Показано, что нанесенные на силикагель имидо-алкильные комплексы тантала и молибдена  $(^t\text{BuN}=\text{Ta})(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})_3$ ,  $(\text{MesN}=\text{Mo})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$  и др. в реакции имидирования кетонов *N*-сульфиниламинами проявляют значительно большую активность и меньшую избирательность по отношению к субстратам по сравнению с  $\text{VOCl}_3/\text{SiO}_2$ , позволяя существенно расширить круг вступающих в реакцию субстратов.

[1] Zhizhin A.A., Zarubin D.N., Ustynyuk N.A. *Tetrahedron Lett.* 2008, v.49, p.699-702.

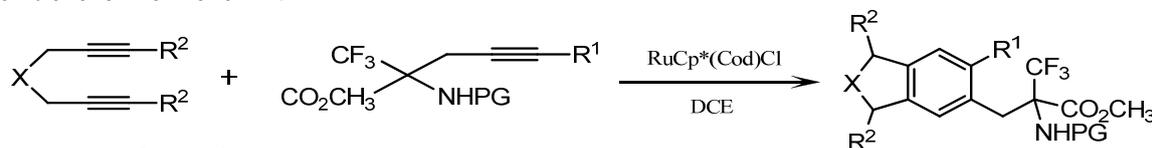
### КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИЯ АЦЕТИЛЕНСОДЕРЖАЩИХ АЛЬФА-CF<sub>3</sub>-АЛЬФА-АМИНОКИСЛОТ С 1,6-ДИИНАМИ

Зотова М.А., Осипов С.Н.

*Институт элементоорганических соединений Российской академии наук, Москва, Россия*

*zotova-maria@ineos.ac.ru*

Каталитическая реакция циклотримеризации ацетиленов является удобным подходом к синтезу функционально замещённых бензолов. Однако в настоящее время в литературе имеется лишь несколько примеров использования этой реакции для синтеза нефторированных производных аминокислот [1]. Ранее нами было показано, что 1,6- и 1,7-диины, имеющие в своей структуре скелет  $\alpha$ -CF<sub>3</sub>- $\alpha$ -аминокислоты, вступают в реакцию циклотримеризации с алкинами в присутствии каталитических количеств  $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{cod})$ , с образованием соответствующих производных  $\alpha$ -CF<sub>3</sub>-замещённых изоиндолин-1- и тетрагидоизохинолин-2-карбоновых кислот [2]. В данной работе нами была изучена циклотримеризация 1,6-диинов с  $\alpha$ -CF<sub>3</sub>- $\alpha$ -аминокислотами, которые в этом случае выступали в качестве ацетиленовой компоненты.



$\text{X} = \text{O}, \text{NR}^3, \text{CR}_2^4$

$\text{PG} = \text{Boc}, \text{Cbz}$

$\text{R}^3 = \text{Alk}, \text{Ar}; \text{R}^4 = \text{EtO}_2\text{C}$

$\text{R}^2 = \text{H}, \text{Alk}; \text{R}^1 = \text{Ar}, \text{H}$

Метод позволяет получать  $\alpha$ -CF<sub>3</sub>-замещённые аналоги фенилаланина, ароматическое ядро которого конденсировано с пятичленными гетеро- и карбоциклами. В результате был синтезирован ряд новых производных  $\alpha$ -аминокислот, представляющих интерес в качестве потенциально биологически активных соединений [3].

1. K. Tanaka, M. Takahashi, T. Osaka, K. Noguchi. *Tetrahedron*, 2008, **64**, 6289-6293.

2. G.T. Shchetnikov, S.N. Osipov, C. Bruneau, P.H. Dixneuf. *Synlett*, 2008, **4**, 578-582.

3. S. Purser, P.R. Moore, S. Swallow. *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 320-330.

### МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ, ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ В ПОЛИМЕРНЫХ ГЕЛЯХ

Зейналов Н.А.

*Институт химических проблем им. М.Ф. Нагиева Национальной АН Азербайджана*

*Аз 1143, Баку, Азербайджан, пр. Г. Джавида 29 efendi@lan.ab.az*

Металлокомплексы, иммобилизованные в полимерных гелях способных набухать в углеводородной среде представляют собой двухфазные системы, в которых неполярная каучуковая основа является дисперсионной средой, содержащей домены привитых цепей макромолекулярных лигандов. Дисперсия сшивается и после обработки соединениями металлов образуются комплексы металлов с лигандами привитых макромолекул. Благодаря каучуковой основе катализаторы хорошо набухают в углеводородной среде, образуя гели доступные для реагентов.

Гель-иммобилизованные комплексы по существу действуют как гомогенные катализаторы, поскольку скорость диффузии в сильно набухшем полимере сопоставима со скоростью диффузии в жидкостях. С другой стороны они могут легко отделяться от реакционной среды и использоваться повторно, как гетерогенные катализаторы. Нами синтезирован ряд полимерных гелей с использованием тройного сополимера этилен-пропилен-этилендиенорборнен в качестве каучуковой основы с привитыми цепями поли-4-винилпиридина, полиметакриловой кислоты и полиметакриламида. Привитые сополимеры сшивали в углеводородном растворителе перекисью бензоила, и в набухшем виде обрабатывали солями никеля, титана и циркония. Образующиеся гель-комплексы активировали алюминийорганическими соединениями, в качестве которых использовали диизобутилалюминийхлорид, этилалюминийдихлорид, диэтилалюминийхлорид, этилалюминийсесквихлорид и триизобутилалюминий. Набухаемость полученных иммобилизованных катализаторов в *n*-гептане варьировали в пределах 600-1000% об.

Полученные катализаторы использовали в реакциях димеризации этилена и пропилена. При димеризации этилена было показано, что в случае комплексов титана и циркония селективность процесса по бутену-1 достигает 99,9% масс. При этом катализаторы стабильно работают в течение нескольких сотен часов, тогда как аналогичные гомогенные комплексы теряют свою активность через несколько часов. При димеризации пропилена в присутствии иммобилизованных комплексов никеля образуется 46 % масс. наиболее важной продукции димеризации 4-метилпентена-1. Известно, что при применении гомогенных комплексов никеля, его содержание в продуктах реакции не превышает 8% масс.

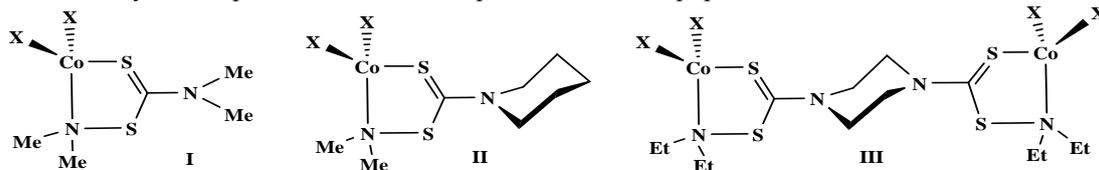
Полученные результаты показывают, что иммобилизация комплексов металла в полимерных гелях приводит к существенному повышению активности, селективности и стабильности катализаторов в реакции димеризации низших олефинов. Иммобилизация комплексов открывает новые возможности макромолекулярного дизайна полимерных катализаторов с заданной структурной организацией и будет способствовать созданию высокоэффективных и экологически безопасных каталитических систем для жидкофазных процессов.

### КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(II) С ТИОКАРБАМОИЛСУЛЬФЕНАМИДАМИ В РАЗЛОЖЕНИИ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Чихичин Д.Г.<sup>1</sup>, Коцеруба В.А.<sup>1</sup>, Левченко О.А.<sup>1</sup>, Хитрич Г.Н.<sup>2</sup>, Сейфуллина И.И.<sup>2</sup>, Камалов Г.Л.<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Физико-химический институт им. А.В.Богатского НАН Украины, Одесса, Украина  
kamalov@te.net.ua

<sup>2</sup>Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, Одесса, Украина  
seiful@ukr.net

В докладе представлены синтез и доказательства строения комплексов Co(II) с тиокарбамоилсульфен-амидами (ТКСИ) – производными диметиламина (I), пиперидина (II) и 1,4-пиперазина (III). Обсуждаются особенности кинетики разложения H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, катализируемого комплексами I-III, в зависимости от условий реакции, состава и строения ТКСИ и природы ацидо-лигандов X.



X = Cl, Br, I, NCS

В сопоставимых условиях, влияние X на скорость реакции существенно зависит от окружения одного из третичных атомов азота в ТКСИ. В присутствии комплексов I-III скорости реакции изменяются, соответственно, следующим образом: I>Br>Cl>NCS, I>Cl>Br>NCS и Cl>Br>I>NCS. Однако, весьма важным фактором, при этом, является соотношение начальных концентраций субстрата и катализатора [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>/[Cat]<sub>0</sub>. Так, в случае комплексов I-III, при [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>/[Cat]<sub>0</sub>=5, каталитическая активность изменяется следующим образом: I>Cl>Br≈NCS. Парциальные порядки реакций (n<sub>cat</sub>) и (n<sub>H2O2</sub>) также очень „чувствительны” к составу изученных комплексов и соотношению [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>/[Cat]<sub>0</sub> и изменяются в интервале от (0,5±0,1) до (1,0±0,2), что указывает на сложный характер механизма активации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в координационной сфере комплексов I-III.

Вклады энтропийной и энтальпийной составляющих в свободную энергию активации, как правило, сравнимы, но в случаях наиболее активных комплексов доминирует (≈ 80%) энтальпийный фактор. Изокинетические соотношения (ИКС), выявленные между параметрами активации, надёжно проявляются и в координатах Экснера: Logk<sub>T2</sub>-Logk<sub>T1</sub> (T<sub>2</sub>>T<sub>1</sub>).

Руководствуясь известным для разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  циклом Габера-Вейса, ключевую роль в котором играют процессы ( $\text{M}^{n+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{M}^{(n+1)+} + \text{HO}^- + \text{HO}^\bullet$ ), подобные реакции Фентона, в докладе обсуждаются возможные схемы механизмов активации  $\text{H}_2\text{O}_2$  комплексами **I-III**.

На основании полученных результатов и выявленных ИКС, предпринята попытка оценить с помощью уравнения Эдвардса ( $\text{Lgk} = \text{Lgk}_0 + \alpha \text{En} + \beta \text{H}$ ) влияние на каталитическую активность комплексов **I-III** природы ацидо-лигандов  $\text{X}^-$ , обуславливающей как электронную плотность металлоостова, так и „содействие” образованию Н-связи  $\text{Co-X} \cdots \text{H-O-O}$  в предполагаемом переходном состоянии. Величины параметров  $\alpha$  и  $\beta$  в существенной степени зависят от состава комплексов и соотношения  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Cat}]_0$ . Более того, величина  $\alpha$  может изменяться не только по модулю, но и по знаку, т.е. возможны „синхронное” либо „асинхронное” влияние поляризуемости связи  $\text{X-Co}$  и основности лиганда  $\text{X}^-$  на скорость разложения пероксида водорода.

Данная работа частично выполнена в рамках совместного «НАН Украины–РФФИ» научного проекта № 21-10.

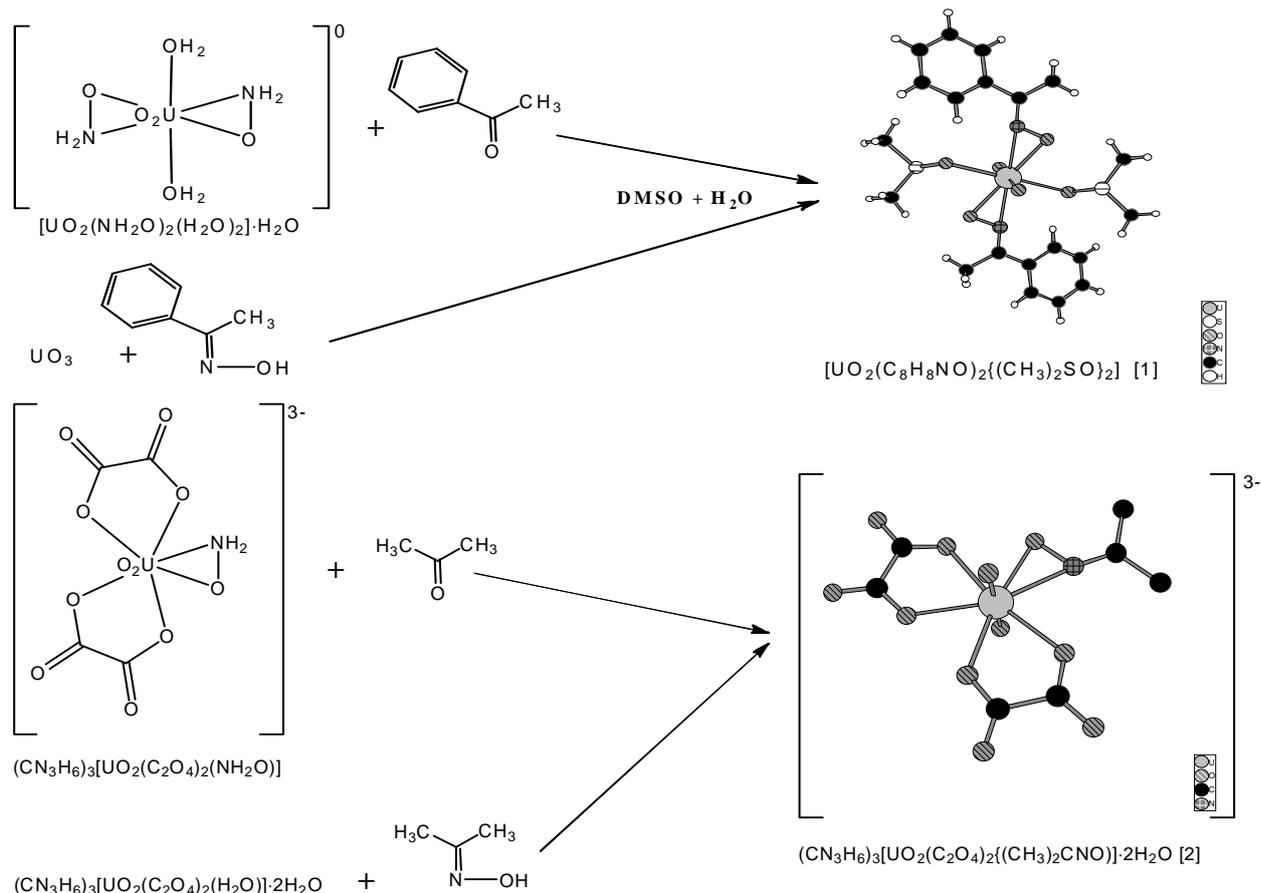
## РЕАКЦИИ ГИДРОСИЛАМИНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ УРАНИЛА

Бейрахов А.Г., Орлова И.М., Ильин Е.Г., Михайлов Ю.Н.

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

abey@igic.ras.ru

Взаимодействие гидросиламинатных комплексов уранила различных типов с альдегидами и кетонами приводит к образованию соответствующих оксиматных соединений. При этом способ координации оксима в образующихся комплексах аналогичен способу координации гидросиламина в исходных соединениях.



Полученные результаты позволяют использовать гидросиламинатные комплексы уранила для синтеза новых соединений с оксимами различного строения.

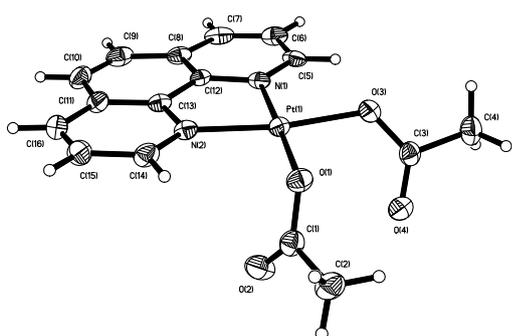
1. А.Г. Бейрахов, И.М. Орлова, Е.Г. Ильин и др. *Журн.неорган.химии*, 2007, **52**, 34–41.
2. А.Г. Бейрахов, И.М. Орлова, З.Р. Ашуров и др. *Журн.неорган.химии*, 1990, **35**, 3139–3144.

## АЦЕТАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ С ФЕНАНТРОЛИНОМ И БИПИРИДИНОМ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

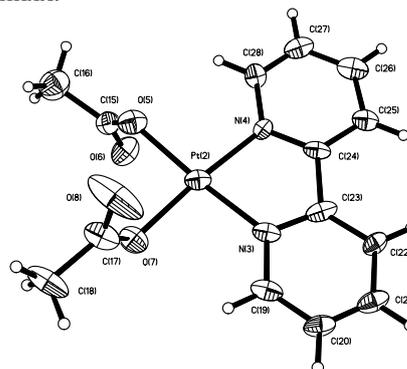
Н.В. Черкашина, С.Е. Нефедов, И.Б. Барановский, М.Н. Варгафтик, И.И. Моисеев  
Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Москва, Россия  
nvcherk@igic.ras.ru

Карбоксилатные комплексы платины представляют несомненный интерес как для координационной химии элементов VIII группы Периодической системы, так и в качестве потенциальных источников наноразмерных кластеров, в том числе каталитически активных наноматериалов. Однако в отличие от своего ближайшего соседа по VIII группе – ацетата палладия(II)  $Pd_3(-OCoMe)_6$ , производимого в промышленном масштабе и широко применяемого в синтезе координационных соединений и катализе, ацетат платины(II)  $Pt_4(-OCoMe)_8$  и его ближайшие аналоги труднодоступны синтетически и до сих пор не находят широкого практического применения.

Мы обнаружили, что удобным и сравнительно легко получаемым исходным соединением для синтеза карбоксилатных комплексов платины(II) может служить так называемая "платиновая синь" – смешанно-валентный ацетат платины(II, III) брутто-формулы  $(Pt_4(CH_3COO)_{10})$  [1,2,3]. Реакцией "платиновой сини", а также ацетата платины(II)  $[Pt_4(OOCCCH_3)_8]$  с *o*-фенантролином (phen) в среде уксусной кислоты получен и структурно охарактеризован методом РСА мооядерный комплекс  $Pt(phen)(CH_3COO)_2$  (**1**) и рентгеноаморфный комплекс состава  $Pt(phen)(CH_3COO)_2(CH_3COOH)_{0.5}$  (**2**). Аналогичной реакцией "платиновой сини" с бипиридином (bpy) в уксусной кислоте получен кристаллический комплекс  $Pt(bpy)(CH_3COO)_2$  (**3**), строение которого установлено методом РСА. В ЭСП уксуснокислых растворов комплексов **1**, **2**, **3** имеются специфические полосы поглощения при  $\lambda_{max}$  355 и 375 нм (для **1** и **2**) и 360, 320, 310 нм (для **3**), отсутствовавшие в исходных соединениях.



Pt(phen)(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (**1**)



Pt(bpy)(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (**3**)

1. Р.И.Рудый, Н.В.Черкашина, Г.Я.Мазо, И.И. Моисеев. *Изв. АН СССР Сер. Хим.*, 1978, № 9, с.2188.
2. Р.И.Рудый, Н.В.Черкашина, Г.Я. Мазо, Я.В.Сальнь, И.И.Моисеев. *Изв. АН СССР Сер. Хим.*, 1980, № 4, с.754-758.
3. N. V. Cherkashina, N. Yu. Kozitsyna, I. B. Baranovsky, S. E. Nefedov, Z. V. Dobrokhotova, V. K. Ivanov, D. I. Kochubey, A. A. Markov, V. I. Zaykovsky, M. N. Vargaftik, I. I. Moiseev. *Inorganica Chimica Acta*, 2011 (in press).

## ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ (II) - КАТАЛИЗАТОРЫ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Соколова В.В., Ташмухамбетова Ж.Х., Курмангажи Г., Шокорова Л.А., Чанышева И.С.  
НИИ Новых химических технологий и материалов при Казахском Национальном университете  
им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан  
valerie\_sok@pisem.net

Иммобилизация комплексов металлов переменной валентности на полимерных носителях представляет интерес как путь создания эффективных и селективных катализаторов, позволяющих проводить процессы оксигенирования углеводов без инициаторов с достаточно большой скоростью уже при температуре 70<sup>0</sup>С и атмосферном давлении. На примере таких комплексов удается проследить, как влияют размерные эффекты на каталитическую активность.

Нами изучены закономерности катализа комплексными соединениями Cu (II), иммобилизованными на поли-2-метил-5-винилпиридин (ПМВП) и полиимидную пленку (ПИП) в реакции жидкофазного окисгенирования углеводов в неводных и смешанных растворах с целью выяснения механизма окисления *n*-алканов на примере *n*-гексадекана (*n*-декана) в монометрической установке при атмосферном давлении.

В работе опробованы два варианта приготовления катализаторов для процесса окисгенирования алканов. Первый вариант катализаторов представлял собой гомогенно распределенные, близкие к твердым растворам соединения металлов меди (II) в фазе полимера – ПИП или ПМВП. Ввиду более высокой подвижности компонентов такой системы эти образцы (П<sub>1</sub>) характеризовались малой устойчивостью и требовали регенерации. Во втором варианте катализатора были использованы инкорпорированные в полимерную пленку нанокластеры соединений меди, которые были получены электрохимическим осаждением на предварительно обработанную полиимидную пленку. Распределение кластеров осуществлялось в поверхностном слое модифицированного полимера глубиной до 5 мкм. Эти структуры (П<sub>2</sub>) характеризовались жесткой фиксацией активных центров и их устойчивостью.

Показано, что скорость и селективность процесса окисления *n*-алканов определяются строением и способом закрепления комплексных соединений меди на полимерной матрице. Так в присутствии ПМВП наиболее активны биядерные комплексы меди (II), константа образования которых составляет  $7,8 \cdot 10^2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ .

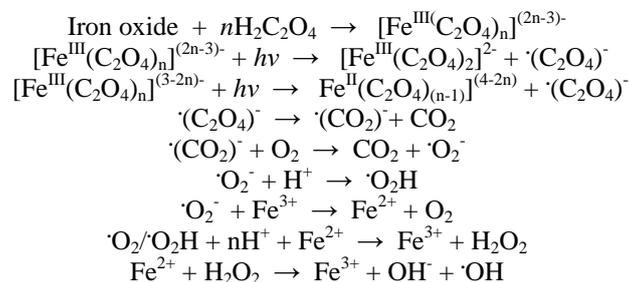
Согласно данным ИКС, ГХА и химического анализов катализата установлено, что основным продуктом реакции окисгенирования *n*-гексадекана в присутствии комплекса  $\text{Cu}_2(\text{P}_1)^{2+}$  является *n*-гексадеканол-2. Тогда как комплекс  $\text{Cu}_x(\text{P}_2)^{2+}$  окисляет *n*-гексадекан главным образом в *n*-гексадеканон-2. На основании потенциометрических и кинетических данных мы предполагаем, что в случае комплексов меди, иммобилизованных на ПМВП и ПИП работают комплексы Cu(III)–Cu(II). При инкорпорировании нанокластеров меди в полимерную матрицу работают комплексы Cu(I)–Cu(0), при этом меняется координационное число центрального атома. В первом случае оно равно 6, а во втором не более 4, поэтому активация кислорода и субстрата на изученных комплексах различна, и, по-видимому, этим можно объяснить, что продукты реакции окисления *n*-гексадекана неодинаковые.

Для изученных катализаторов окисгенирования *n*-гексадекана определены кинетические и термодинамические характеристики. Для  $\text{Cu}_x(\text{P}_1)^{2+}$   $k = 5,3 \cdot 10^2 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{М}^{-2}$ , для  $\text{Cu}_2(\text{P}_2)^{2+}$   $k = 9,8 \cdot 10^2 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{М}^{-2}$ .

## PHOTODEGRADATION OF METHYLENE BLUE CATALYZED BY IRON OXALATE COMPLEXES

Kadirova Z.Ch., Okada K., Sharipov Kh.T., Parpiev N.A.  
Tashkent Chemical Technological Institute, Uzbekistan  
National University of Uzbekistan, Uzbekistan  
Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan  
zuhra\_kadirova@yahoo.com

The advanced oxidation processes (AOPs) allow degradation and total mineralization of organic pollutants on the base of generation the highly reactive species like hydroxyl radicals in Fenton-like reactions. Photochemical processes in presence of iron and oxalate can be described as follows



The methylene blue (MB) was selected as a model organic pollutant and its degradation was studied in the presence of iron oxide dispersed over activated carbon matrix in oxalate solution under UV-irradiation.

The AC/Fe materials based on iron oxide (6-8 mass. % Fe) and granular activated carbons (GAC) were prepared by impregnation of commercial GAC by iron chloride (GAC-Cl), iron oxalate (GAC-OX), iron benzohydroxamate (GAC-HA) with following heat treatment at 250°C. Samples have specific surface area 111, 50, 4 m<sup>2</sup>/g, respectively. XRD showed the amorphous structure of samples with small crystalline phases of FeOOH and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The MB adsorption capacity of samples corresponded S<sub>BET</sub> and microstructures.

The apparent pseudo-first-order rate constant of photodecomposition ( $k_{app}$ ) for GAC-OX is greater than for GAC-Cl, GAC-HA under experimental conditions (methylene blue (MB) concentration - 0.015-0.025 mM, GAC/Fe content - 100 mg/L, 40 ppm oxalate concentration, 120 min of UV or solar irradiations). The different porous properties, microstructure, iron leaching, initial dye concentration and light source (UV, solar) influenced on reaction rate. The intensive photodecomposition of less concentrated dye solution was found at pH 3 and decreased greatly at pH > 5, because the dominant highly photoactive species  $[Fe^{III}(C_2O_4)_2]$  and  $Fe^{III}(C_2O_4)_3^{3-}$  are formed at pH 3 with following generation of more OH radicals. It is difficult to differentiate the heterogeneous and homogeneous mechanisms because the iron concentration in solution was equal around 1 ppm and the leached metal ions could act as homogeneous catalysts.

The AOP process in described system carried out without hydrogen peroxide addition and showed efficiency under solar light, thus it can be used in treatment of wastewaters containing dyes.

### ДФТ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХЛОРЖЕЛЕЗНОГО КОМПЛЕКСА ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Фризен А.К.

Учреждение Российской академии наук Институт органической химии Уфимского научного центра  
РАН, Уфа, Россия  
FriesenAK@rambler.ru

Металлокомплексы порфиринов применяются в качестве регуляторов процесса радикальной полимеризации виниловых мономеров. В зависимости от строения и реакционной способности металлокомплекса возможна реализация различных механизмов регулирования (обратимое ингибирование, обратимый перенос атома галогена и др.). Для выяснения механизма регулирующего действия хлоржелезного комплекса тетрафенилпорфирина ( $Fe( TPP)Cl$ ) на процесс радикальной полимеризации метилметакрилата (ММА) в настоящей работе предпринято квантовохимическое исследование реакций  $Fe( TPP)Cl$  как с мономером, так и с полиметилметакрилатным радикалом  $CH_2-CH_2-C^*(CH_3)(COOCH_3)$  (далее R). Расчёты выполнены в программе Firefly QC [1], частично основанной на исходном коде GAMESS (US) [2]. Оптимизация геометрических параметров исследуемых структур выполнена методом UB3LYP/STO-3G\*. Полные энергии частиц вычислены в приближении UB3LYP/6-31G\*. Тепловые эффекты реакций ( $\Delta E$ ) рассчитывали в виде разности полных энергий конечных продуктов и исходных частиц. Ниже приведены возможные реакции  $Fe( TPP)Cl$  с R и ММА и рассчитанные значения их тепловых эффектов (в скобках, в кДж/моль):



По рассчитанным значениям  $\Delta E$  видно, что реакция переноса атома хлора от металлокомплекса к радикалу роста энергетически невыгодна, а присоединение R по атому металла через атом кислорода карбонильной группы гораздо более вероятно, чем через атом углерода, имеющий неспаренный электрон. Поскольку полимеризация проводится в среде мономера, необходимо учесть возможность координационного взаимодействия ММА с атомом металла:



Перенос атома хлора от аддукта  $Fe( TPP)(Cl)(MMA)$  в силу транс-эффекта происходит значительно легче, чем от  $Fe( TPP)Cl$ , однако и такая реакция является эндотермичной:



Образовавшийся по реакции 4  $Fe( TPP)(MMA)$  может выступать в качестве обратимой спиновой ловушки для R, однако данный процесс будет конкурировать с реакцией 6:



Расчёты выполнены с использованием кластерного суперкомпьютера ИОХ УНЦ РАН и при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (госконтракт № 02.740.11.0648).

1. A.A. Granovsky. Firefly version 7.1.G, www <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
2. M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz et. al. // J.Comput.Chem. 1993. V. 14, № 11. P. 1347-1363.

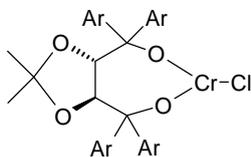
### КОМПЛЕКСЫ ХРОМА(+3) С ТАДДОЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ - КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

Курмаев Д.А.<sup>1</sup>, Соловьев М.В.<sup>1</sup>, Гагиева С.Ч.<sup>1</sup>, Тускаев В.А.<sup>1</sup>, Булычев Б.М.<sup>1</sup>, Бравая Н.М.<sup>2</sup>  
<sup>1</sup> Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, 119992,  
 Москва Ленинские Горы

<sup>2</sup> Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка Московской области, 142432,  
 проспект академика Семенова, 5 mixailsol@list.ru

подавляющее большинство пост-металлоценовых катализаторов полимеризации олефинов представляет собой координационные соединения металлов 4 и 8-10 групп. Каталитические свойства производных хрома изучены в гораздо меньшей степени. Однако, имеющаяся в научной периодике информация убедительно свидетельствует о перспективности исследования систем на основе данного металла. Это вполне объяснимо с точки зрения электронных возможностей атома хрома, которые, в принципе хуже, чем у атомов 4 группы, но допускают координацию и внедрение олефина. Вследствие этого комплексы хрома должны быть менее активными в реакциях полимеризации, но проявляют высокую активность в ди-, три- и олигомеризации олефинов.

В настоящей работе нами получены комплексы хрома (+3) с тетраарилдиоксоландиметанольными - лигандами (далее ТАДДОЛ'ы), которые в составе с металлами 4 группы показали себя хорошими пре-катализаторами:



, где Ar = Ph, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>,

Действительно, при исследовании каталитических свойств синтезированных комплексов в полимеризации этилена показано, что при их активации полиметилалюмоксаном, активность катализаторов составляет 5-25 кг/моль Cr\*час\*атм. Эта величина на 1.5-2 порядка меньше найденной для аналогичных комплексов титана (+4).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов: 09-03-01060-а, 09-03-12265-офи\_м).

### КОМПЛЕКСЫ ВАНАДИЯ (+3) И (+5) С ТАДДОЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

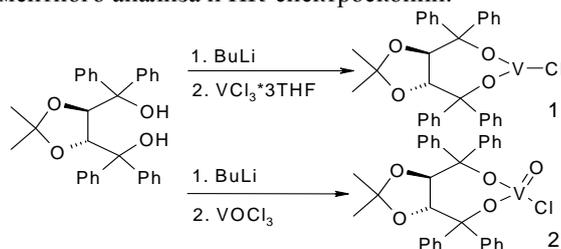
Соловьев М.В., Колосов Н.А., Гагиева С.Ч., Гадалова О.Е.

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия  
 mixailsol@list.ru

Ранее нами показано, что комплексы титана (+4) с тетраарилдиоксоландиметанольными (ТАДДОЛ'ными) лигандами, после их активации метилалюмоксаном (MAO), проявляют каталитические свойства в реакциях полимеризации этилена, пропилена и высших олефинов. Использование данных систем, как правило, приводит к образованию изотактических полимеров.

В настоящей работе сделана попытка расширить круг используемых переходных металлов, получив ТАДДОЛЬные комплексы V(+3) и V(+5). Этим мы преследовали цель установить, влияет ли природа переходного металла в хиральном прекатализаторе на стереоструктуру получаемых полимеров.

Прекатализаторы получены взаимодействием литиевого производного лиганда (ТАДДОЛа) с тетрагидрофуранатами VCl<sub>3</sub> и с хлористого ванадила. Состав и строение координационных соединений подтверждены данными элементного анализа и ИК-спектроскопии.



Каталитическая активность полученных веществ тестировалась по реакции полимеризации этилена. Установлено, что наибольшую активность в этой реакции проявил прекатализатор 2. При соотношении V(5)/Al = 1:1000 его активность составила 130 кг/моль V\*час\*атм. Полученный образец полиэтилена не

растворяется в кипящем трихлорбензоле, что свидетельствует о его высоком молекулярном весе. Замена сокатализатора на триметилалюминий (ТМА) приводит к резкому снижению активности системы. Каталитические системы с участием ТАДДОЛ-ных комплексов V(3) проявили значительно более низкую активность. Интересно, что уменьшение соотношения переходный металл/Al до 1:100 – 1:50 практически не сказывается на уровне каталитической активности использованных веществ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 11-03-00297-а

### КОНЦЕПТУАЛЬНО НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ ЭФИРОВ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, АКТИВНОСТЬ

Зайцев К.В.<sup>1</sup>, Кудлаев А.О.<sup>1</sup>, Карлов С.С.<sup>1</sup>, Чураков А.В.<sup>2</sup>, Костюк С.В.<sup>3</sup>, Зайцева Г.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

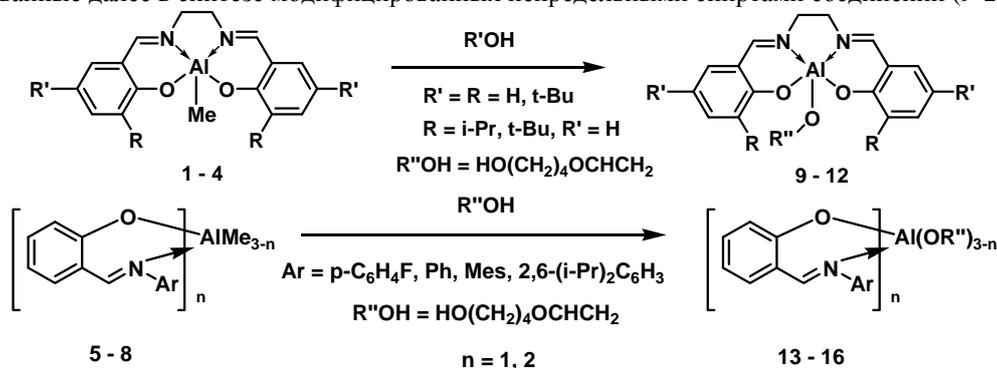
<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

<sup>3</sup>Научно-исследовательский институт физико-химических проблем, Минск, Беларусь

zaitsev@org.chem.msu.ru

Алифатические полиэферы, т.е. соединения, полученные на основе таких мономеров как  $\epsilon$ -капролактон, рац-лактид, L-лактид, гликолид, в последнее время привлекают значительное внимание как биоразлагаемые и биосовместимые материалы. Основным методом синтеза полиэфиров является реакция полимеризации, протекающая с раскрытием цикла (ring-opening polymerization, ROP). Широко используемым катализатором данного процесса является токсичный 2-этилгексаноат олова(II) [1], в связи с чем весьма актуальным представляется исследование в качестве катализаторов соединений другого вида, в частности, комплексов алюминия. Согласно принятому механизму ROP [1, 2], мы полагали, что введение к атому алюминия остатка непредельного спирта позволит получать полимеры, содержащие фрагменты этих непредельных спиртов на конце полимерной цепи. Подобные соединения являются макромономерами и могут быть далее использованы для синтеза различных блок-сополимеров на основе биodeградируемых материалов.

В ходе данного исследования были получены неописанные ранее комплексы алюминия (1-8), использованные далее в синтезе модифицированных непредельными спиртами соединений (9-12).



Полученные соединения исследованы методом ЯМР спектроскопии, а в ряде случаев структура установлена методом РСА. В зависимости от структуры лиганда координационное число алюминия увеличивается до 4 или 5. Соединения 5-8 проявляют высокую активность в полимеризации L-лактида и  $\epsilon$ -капролактона, причем полученные полимеры характеризуются высокой функциональностью и могут быть использованы в качестве макромономеров.

1. O. Dechy-Cabaret et al. *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 6147-6176.

2. J. Wu et al. *Coord. Chem. Rev.*, 2006, **250**, 602-626.

### ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ АЛКИНОВ В ПРИСУТСТВИИ ТРИАЗИНАНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ХРОМА И ВОЛЬФРАМА

Николаев А.А., Милордов Д.В., Курамшин А.И., Черкасов Р.А., Галкин В.И.

Химический Институт им. А.М.Бутлерова

Казанского (Приволжского) Федерального Университета, Казань, Россия.

mjelnir@yandex.ru

Ранее нами было показано, что гексакарбонилмолибден может выступать в качестве катализатора присоединения диалкилфосфитов к алкинам [1]. Ключевой стадией реакции, вероятнее всего, является координация с металлоцентром нескольких молекул алкина, на это указывает выделенный из

реакционной смеси монокарбонилтри(фенилацетилен)молибдена(0). Важно отметить, что аналогичные комплексы вольфрама и хрома не проявляют каталитической активности.

Нас заинтересовал данный факт, и мы решили исследовать сохранилась ли данная особенность комплексов хрома и вольфрама, при изменении координационного окружения металлов.

Было изучено взаимодействие фенилацетилена с диэтилфосфитом в присутствии  $\eta^3$ -[(1,3,5-триарил-1,3,5-триазациклогексан)гексакарбонилхрома(0) и вольфрама(0) (арил – фенил и нафтил). По окончании взаимодействия образовывалась двухфазная система жидкость/твердое вещество, которые были отделены друг от друга путем фильтрования. Жидкая фаза реакционных смесей была изучена методом ЯМР  $^{31}\text{P}$ -спектроскопии. Обнаружено, что присоединение произошло, однако, выход целевого продукта составил порядка 5%, что совпадает с мольной долей триазациклогексанового комплекса в смеси. Твердая фаза, согласно данным спектроскопии ИК, представляет собой поликарбонильные комплексы хрома и вольфрама.

Исходя из результатов экспериментов, мы предположили, что присоединение фосфита к алкину в присутствии триазациклогексановых комплексов хрома и вольфрама является не каталитическим, а стехиометрическим.

Для понимания механизма реакции мы решили изучить взаимодействие  $\eta^3$ -[(1,3,5-тринафтил-1,3,5-триазациклогексан)гексакарбонилвольфрама(0) с фенилацетиленом. Неожиданным оказался тот факт, что по данным ЯМР и ИК-спектроскопии, взаимодействие не происходит, но  $\eta^3$ -[(1,3,5-тринафтил-1,3,5-триазациклогексан)гексакарбонилвольфрам(0) способен взаимодействовать с диэтилфосфитом. В настоящий момент мы выясняем строение образующегося продукта, а предполагаем провести квантово-химическое изучение фосфорилирования алкинов в присутствии  $\eta^3$ -[(1,3,5-триарил-1,3,5-триазациклогексан)гексакарбонилхрома(0) и вольфрама(0) (арил – фенил и нафтил).

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-00082-а).*

1. A.I. Kuramshin, A.A. Nikolaev, R.A. Cherkasov *Mendeleev Comm.*, 2005, 155-156

## ИССЛЕДОВАНИЕ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА (III) И КОБАЛЬТА (II) – КАТАЛИЗАТОРОВ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ КИСЛОРОДОМ

Шокорова Л.А., Шлыгина И.А., Наймушина И.В., Чанышева И.С.,  
Ташмухамбетова Ж.Х., Соколова В.В.

*НИИ новых химических технологий и материалов, г.Алматы, Казахстан  
l.shokorova@mail.ru*

Анализ публикаций по низкотемпературному окислению С-Н-связей органических субстратов (алканов и алкиларенов) молекулярным кислородом в жидкой фазе показал, что процесс происходит в присутствии комплексных соединений металлов переменной валентности.

В докладе представлены результаты, доказывающие, что источником электронно-возбужденного диоксида, как эффективного окислителя, служат промежуточно образующиеся металлорганические пероксидные соединения. Последние возникают при фиксации молекулярного кислорода координационной сферой центрального атома кобальта (II) или железа (III) с учетом возможных координационных состояний этого атома и стереохимии получающихся комплексов.

Предметом настоящей работы явилось исследование строения и каталитических свойств, иммобилизованных на поливинилпирролидон (ПВП) комплексов кобальта (II) и железа (III) в процессе низкотемпературного (70 – 85° С) окисления углеводородов (*n*-ксилола, толуола, *n*-декана) кислородом в жидкой фазе. Этот полимер растворим, обладает как гидрофильными (в области нахождения гетероатомов пирролидоновых колец), так и липофильными (в области углеводородной цепи) участками. Он обуславливает возможность сближения липофильных и гидрофильных реагентов в одном реакционном объеме. УФ- и ИК-спектроскопией доказано, что пирролидоновые фрагменты за счет неподеленных пар атомов азота входят в координационную сферу атома железа (III), а кислорода - в координационную сферу кобальта (II) в качестве лигандов, вытесняя молекулы растворителя. Наибольшую каталитическую активность в процессе окисления углеводородов (*n*-ксилола, толуола, *n*-декана) кислородом проявляют металлокомплексы, в координационную сферу которых входит два пирролидоновых фрагмента. При каталитическом окислении углеводородов соединениями кобальта (II) активны биядерные комплексы, а катализ комплексами железа (III) лучше осуществляется моноядерными соединениями. Каталитическая активность комплексов кобальта, иммобилизованных на ПВП, в реакции окисления углеводородов выше, чем комплексов железа, иммобилизованных на ПВП.

Вхождение в координационную сферу атома металла (кобальта(II) или железа(III)) молекулярного кислорода обеспечивает снятие запрета по спине для реакции окисления. При этом окисляемый углеводород, который за счет воздействия полярного растворителя будет вытесняться в липофильную

область около углеводородной цепи полимера, также попадает в непосредственную близость от иона-комплексобразователя. Проведены квантовохимические расчеты полуэмпирическим методом PM3 с использованием комплекса программ HyperChem для комплексных соединений Fe (III), подтвердившие полученные спектральные и кинетические данные.

## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ МОНОРЕБЕРНО-ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ КЛАТРОХЕЛАТОВ КОБАЛЬТА(II)

Белов А.С., Волошин Я.З., Вологжанина А.В.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова

Российской академии наук, Москва, Россия

as\_belov@mail.ru

Предложенный ранее метод получения клатрохелатов кобальта(II) с неэквивалентными  $\alpha$ -диоксиматными фрагментами базируется на восстановительном циклоприсоединении алифатических и ароматических  $\alpha$ -диоксимов к бис-диоксиматам кобальта(III) [1]. В случае слабодонорных моно- и дигалогендиоксимов для синтеза макробициклических предшественников было использовано циклоприсоединение этих  $\alpha$ -диоксимов к предварительно синтезированному бис-диоксимату кобальта(III), позволившее получить монорегерно-замещенные моно- и дигалоген клатрохелаты кобальта(II) (Схема 1).

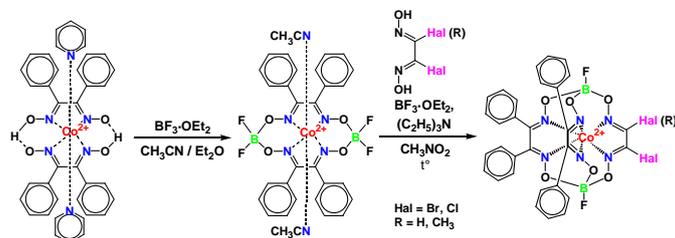


Схема 1

Синтезированные галогенсодержащие макробициклические трис-диоксиматы кобальта(II) претерпевают нуклеофильное замещение реакционноспособных атомов галогенов под действием аминов и генерируемых *in situ* тиолят-ионов как нуклеофильных агентов (Схема 2).

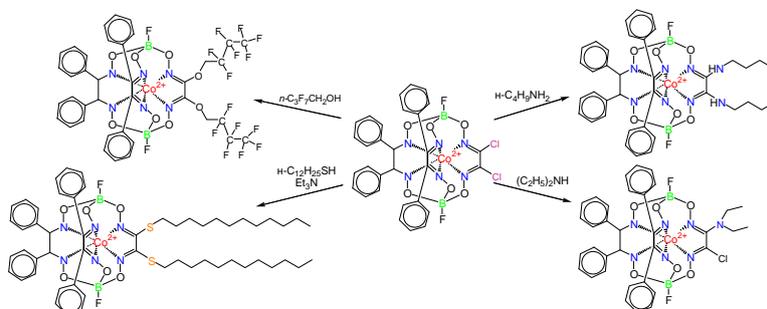


Схема 2

Взаимодействием монохлорсодержащего клатрохелатного предшественника с соответствующими дитиолами в присутствии триэтиламина как основания были получены монорегерно-функционализированные клатрохелаты кобальта(II), содержащие спейсерные реберные заместители со свободной терминальной меркапто-группой (Схема 3), использованной для иммобилизации этих комплексов на поверхность золотого электрода.

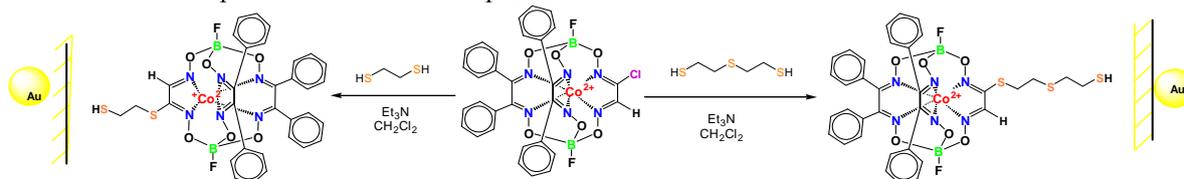


Схема 3

Иммобилизированные клатрохелаты кобальта(II) были изучены в качестве электрокатализаторов процесса получения молекулярного водорода из ионов  $H^+$ .

1. Y.Z. Voloshin, O.A. Varzatskii, A.S. Belov, A.V. Vologzhanina, Z.A. Starikova, A.V. Dolganov, V.V. Novikov. *Inorg. Chim. Acta*, 2009, **362**, 5144.



разрушив саму органическую матрицу, поэтому все ГК, выделяемые из почв и торфов, обязательно содержат некоторое количество хелатированного железа. Железо при этом сохраняет способность к обратимым превращениям Fe(II)/Fe(III) и, наряду с хиноидными фрагментами в молекулах ГК, может проявлять каталитическую активность в редокс реакциях.

Для оценки каталитической роли железа, присутствующего в торфяных ГК в виде хелатов, была выбрана практически значимая реакция окисления органического азокрасителя Acid Orange II пероксидом водорода. В использованном торфяном препарате ГК содержание хинонных групп составляло  $11.2 \text{ мЭкв} \cdot \text{г}^{-1}$ , Fe –  $0.29 \text{ мЭкв} \cdot \text{г}^{-1}$ . Спектрофотометрическими исследованиями установлено, что возрастание в присутствии ГК скорости реакции обусловлено наличием в их молекулах обоих указанных типов редокс активных центров (**Рис.1**). Кривая 3 моделирует катализ окисления красителя Fe(II)/Fe(III) редокс активными центрами ГК

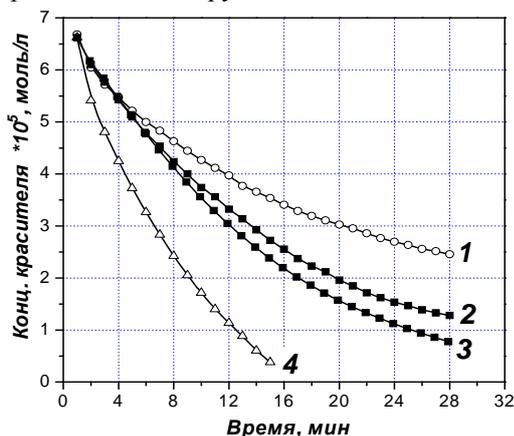


Рис. 1.

Кинетические кривые окисления красителя Acid Orange II пероксидом водорода в водном растворе при  $25^{\circ}\text{C}$  (среда щелочная)

- 1 – без добавок
- 2 – ГК ( $0.0007 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ ) + ЭДТА
- 3 –  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- 4 – ГК ( $0.0007 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ )

(концентрации железа в системах 3 и 4 равны), а кривая 2 – хинон-гидрохиноновыми центрами (ионы железа в молекулах ГК дезактивированы добавкой ЭДТА). Соразмерность вклада обоих типов центров в ускорение изучаемой реакции, при почти сорокакратном различии в их концентрации, свидетельствует о существенно более высокой каталитической активности металлокомплексных центров в структуре молекул ГК по сравнению с хинон-гидрохинонными.

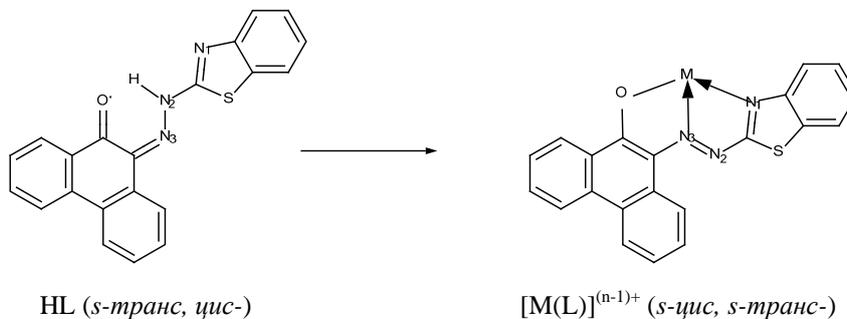
### ИЗОМЕРИЯ 10-(2-БЕНЗОТИАЗОЛИЛАЗО)-9-ФЕНАНТРОЛА В КОМПЛЕКСАХ КАДМИЯ(II) И КОБАЛЬТА(II)

Линко Р.В.<sup>1</sup>, Сокол В.И.<sup>2</sup>, Полянская Н.А.<sup>1</sup>, Давыдов В.В.<sup>1</sup>, Сергиенко В.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

<sup>2</sup>Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия [rlinko@mail.ru](mailto:rlinko@mail.ru)

10-(2-Бензотиазолилазо)-9-фенантрол (**HL**) может существовать в виде трех таутомеров в зависимости от положения «подвижного» атома водорода, причем для каждого из них возможны по четыре *цис*, *транс*-изомера, различающихся положением циклических заместителей относительно экзоциклических связей C-N. Согласно данным РСА, ИК, ЯМР  $^1\text{H}$  и ЭСП молекула HL в кристаллическом состоянии и в растворах присутствует в форме хиногидразонного *s-транс*, *цис*-таутомера, стабилизированного внутримолекулярной водородной связью N(2)-H(N2)...O(1). «Подвижный» атом H локализован у атома N(2) азо-группы.



Методом РСА установлено, что в процессе реакции комплексообразования у аниона L в комплексах  $[\text{CdL}_2] \cdot \text{DMF}$  (**I**) и  $[\text{CoL}_2] \cdot \text{CHCl}_3$  (**II**) форма изомера меняется (хиногидразонный *s-транс*, *цис*-) изомер в HL на азо (*s-цис*, *s-транс*-) изомер в L).

Комплексы I и II, не являясь изоструктурными, имеют близкое строение. Анионы L, присоединяясь к атомам металлов, выполняют одинаковую структурную функцию - O,N,N-тридентатно-хелатных лигандов с замыканием у каждого из металлов двух сопряженных по связям M-N(3) пятичленных металлоциклов разного состава. Координационные полиэдры Cd и Co – октаэдры, имеющие заметные угловые искажения в экваториальных основаниях, вершины которых заняты атомами кислорода и азота бензотиазольного фрагмента. Осевые вершины занимают атомы азота азо-групп. Из-за наличия стягивающего действия хелатных циклов в наибольшей степени искажены внутрициклические углы ( $70^\circ$  в I и  $77^\circ$  в II) и углы между противоположащими связями ( $139^\circ$  в I и  $154^\circ$  в II).

### КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ПЕРОКСОКОМПЛЕКСЫ ВАНАДИЯ — ВОДА

Марков А.А., Долин С.П., Моисеева Н.И., Гехман А.Е., Моисеев И.И.

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

hello@sasha-markov.net

Пероксокомплексы металлов — ключевые компоненты каталитического пероксидного окисления в растворах. Традиционно считают, что в водных растворах пероксокомплексы гидратированы по крайней мере одной молекулой воды, занимающей вакантную *транс*- (по отношению к ванадилной группе) позицию. В настоящей работе при исследовании геометрии и энергетики возможных ассоциатов анионных моно-, ди- и трипероксокомплексов ванадия(V) с молекулой воды методом функционала плотности обнаружено, что подобного рода комплексы не существуют. Вместо них возникают аддукты, в которых молекула воды связана с пероксокомплексом за счет как минимум одной водородной связи.

Рассматривались аддукты, содержащие только одну молекулу воды, так как уже в этом случае энергия ее присоединения невелика. Все равновесные структуры для аддуктов воды с моно-, ди- и трипероксованадатами содержат водородные связи.

Топологический анализ распределения электронной плотности в модели AIM обнаруживает критическую точку в распределении заряда [тип (3, -1)] в аддуктах моно- и дипероксованадата с молекулой воды и контактом V..OH<sub>2</sub> (2.236 и 2.313 Å соответственно). Наличие критической точки указывает что электронная плотность между ядрами V и O<sub>aq</sub> повышена. Согласно приближенной оценке, энергия донорно-акцепторной связи V–O<sub>aq</sub> не превышает 7 ккал/моль.

Донорно-акцепторная связь V–O<sub>aq</sub> во всех ванадатах могла бы быть образована LUMO *d*-орбиталью ванадия и НОМО<sub>aq</sub> *p*-орбиталью молекулы воды.

Однако энергия НОМО<sub>aq</sub> существенно меньше энергии LUMO комплекса, поэтому эффективность такого взаимодействия мала и трудно ожидать образования прочной связи V–O<sub>aq</sub>. Кроме того, наличие водородных связей приводит к такому расположению молекулы воды, что оси перекрывающихся орбиталей *d<sub>z</sub><sup>2</sup>* ванадия и *p*-орбиталей атома кислорода воды не совпадают, поэтому не обеспечивается эффективное перекрывание.

Замещение кратно-связанного кислорода на пероксогруппу существенно ослабляет взаимодействие V..O<sub>aq</sub>.  $\sigma_p$ -связывающая орбиталь O–O подходит по симметрии к LUMO комплекса, а по энергии лежит выше *p*-орбитали H<sub>2</sub>O, что делает возможным дополнительное связывание пероксогруппы с центральным атомом. Ослабление связи V–O<sub>aq</sub> с увеличением числа пероксогрупп в комплексе связано с конкуренцией  $\sigma_p$ -связывающей орбитали пероксогруппы и *p*-орбитали воды за вакантную орбиталь центрального атома. Координированной группе -O–O- в конкуренции с H<sub>2</sub>O за вакантную орбиталь благоприятствует достаточно короткое расстояние между центральным атомом и этой группой, удерживаемой прочными связями V–O.

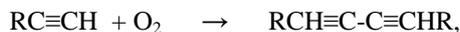
Пероксогруппа, как и ванадилная, обладает существенным *транс*-эффектом, чему не противоречат наши расчеты. Квантово-химическое моделирование показало, что в комплексах ванадия пероксогруппа, кроме того, препятствует донорно-акцепторному взаимодействию молекулы воды с соседней к пероксогруппе ее вакантной орбиталью, т.е. проявляет также значительный *цис*-эффект.

Работа выполнена при поддержке программы ОХНМ РАН «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов» и программы Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (грант НШ-65264.2010.3).

## ГЕТЕРОЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ В КАТАЛИЗЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО СОЧЕТАНИЯ АЛКИНОВ

Столяров И.П., Козицына Н.Ю., Моисеев И.И.  
Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН  
stolarov-igic.ras@rambler.ru

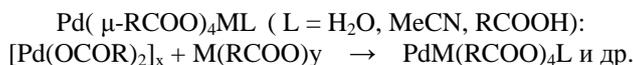
Гомогенные каталитические превращения терминальных алкинов в растворах соединений палладия и меди приводят к продуктам окислительного сочетания (1,3-диинам)



а также линейным и циклическим димерам, тримерам и олигомерам различного строения.

1,3-Диины и ненасыщенные димеры представляют интерес в качестве полупродуктов органического синтеза. Хотя окислительная димеризация алкинов (реакция Глазера) известна уже более 100 лет, поиск новых катализаторов для нее продолжается.

В нашей лаборатории синтезировано большое число гетероядерных карбоксилатных комплексов палладия с 3d- (Zn, Cu, Co, Ni, Mn и др.) и 4f-элементами (Nd, Sm, Yb и др.) с общим структурным структурным мотивом «китайского фонарика»



Эти растворимые двух-, трех- и четырехъядерные комплексы могут быть использованы не только как прекурсоры для приготовления гетерогенных сплавных катализаторов, но также в качестве гомогенных катализаторов и моделей для изучения механизма ряда гомогенных каталитических реакций.

Нами установлено, что по сравнению с такими соединениями как ацетат палладия  $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6$ ,  $\text{Pd}(\text{DBA})_2$  и металлическими катализаторами Pd-Cu, Pd-Co и палладий на угле, гетероядерные комплексы палладия с 3d-элементами и ацетатными мостиками проявляют более высокую активность и селективность в реакции окислительной димеризации фенилацетилен в среде уксусной кислоты. Среди этих комплексов особенно выделяется трехъядерный  $\text{Pd}_2\text{Cu}(\text{OAc})_6$ .

Изученные гетероядерные комплексы проявляют высокую каталитическую активность даже в отсутствие аминов, являющихся необходимыми компонентами известных каталитических систем на основе солей Cu(1)+ и палладия.

Обсуждается механизм реакции окислительной димеризации алкинов в растворах гетероядерных комплексов. Реакция протекает через  $\sigma$ -алкинильные комплексы палладия. Наличие в молекуле гетероядерного комплекса второго переходного металла, связанного с атомами палладия ацетатными мостиками, способствует стабилизации активного центра  $\text{Pd}_2$  в ходе каталитического цикла несмотря на циклическое изменение степени окисления палладия от (2+) до (1+). Этот эффект в той или иной степени характерен для всех гетероядерных комплексов палладия.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 09-03-00514)*

### НОВЫЕ ТИПЫ АНСА-ЦИРКОНОЦЕНОВ: СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ В СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА

Писковой Р.А.<sup>1</sup>, Фушман Э.А.<sup>2</sup>, Измер В.В.<sup>1</sup>, Воскобойников А.З.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

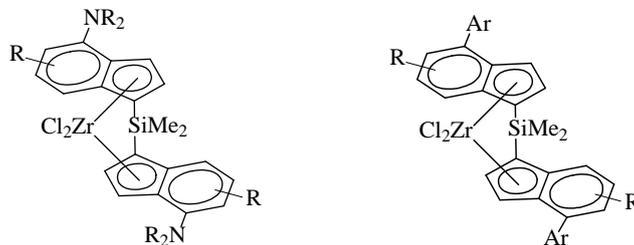
<sup>2</sup>Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, Москва, Россия  
rotan.p84@gmail.com

Рацемические анса-металлоцены в присутствии подходящих активаторов образуют высокоактивные катализаторы полимеризации олефинов [1]. Такие системы позволяют проводить регио- и стереоселективную полимеризацию прохиральных олефинов и, прежде всего, пропилена [2]. Их использование позволяет синтезировать материалы, которые невозможно получить при помощи традиционных катализаторов Циглера-Натта или хромовых катализаторов фирмы Филипс.

Открытие первых гомогенных каталитических систем на основе металлоценов и метилалюмоксана (МАО) для получения изотактического и синдиотактического полипропилена вызвало большой интерес к этой области химии. В основном усилия исследователей были направлены на оптимизацию строения анса-металлоценов с целью получения на их основе более совершенных катализаторов [3].

Учитывая беспрецедентную активность и селективность катализаторов на основе *анса*-цирконоценов, дальнейшее совершенствование структуры таких комплексов, изучение корреляций между их строением и активностью или селективностью соответствующих катализаторов, а также исследование микроструктуры образующихся полимеров остаются важными задачами в настоящее время.

Целью нашего исследования был синтез новых типов рацемических *анса*-цирконоценов, изучение их строения, сравнительное исследование катализаторов на их основе в процессе полимеризации пропилена, а также изучение строения образующихся полимеров.



Некоторые катализаторы на основе комплексов двух вышеуказанных типов обладают очень высокой активностью и стереоселективностью, что объясняется не только стерическими особенностями заместителей в таких комплексах, но также и электронными эффектами заместителей в лигандах инденильного типа.

1. Chen E. Y.-X., Marks T. J. Chem. Rev., 2000, **100**, 1391-1434.
2. Resconi L., Cavallo L., Fait A., Piemontesi F. Chem.Rev., 2000, **100**, 1253-1346.
3. Spaleck W., Küber F., Winter A., Rohrmann J., Bachmann B., Antberg M., Dolle M., Paulus E. F. Organometallics, 1994, **13**, 954-963.

### АКТИВАЦИЯ CO<sub>2</sub> К ГЕТЕРОМОЛЕКУЛЯРНОМУ ВНЕДРЕНИЮ ПО СВЯЗИ Mo(W) -Cl В СОЧЕТАНИИ С PhNCX ИЛИ (Hex) N=C=N(Hex)

Овчинникова Н.А., Минаева Н.А., Эллерт О.Г.

Институт общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова РАН, г. Москва 119991,

ГСП-1, Ленинский пр-т 31, тел.+7-495-9554822. Факс + 7-495-9541279, [tal44@mail.ru](mailto:tal44@mail.ru)

В настоящем сообщении рассмотрены особенности впервые реализованного карбоксилирования комплексов молибдена и вольфрама при гетеромолекулярном внедрении с участием диоксида углерода в сочетании с гетерокумуленом или карбодиимидом по связи молибден(вольфрам)-галоген на примере присоединения сочетаний PhNCX (где X=O,S) или N,N<sup>1</sup>-дигексилкарбодиимида и CO<sub>2</sub> к пентахлориду молибдена и гексахлориду вольфрама. Установлено, что взаимодействие пентахлорида молибдена и гексахлорида вольфрама с диоксидом углерода и фенилизотиоцианатом в среде дихлорэтана при 1,5 ч кипячении реакционной смеси приводит к образованию продуктов гетеромолекулярного внедрения фенилизотиоцианата и диоксида углерода общей формулы M Cl<sub>x-m</sub> O {OC(O)[N(Ph)C=O]<sub>n</sub>} Cl<sub>m</sub>, где в случае M=Mo n=3; m=2, а для M=W n=1; m=1. При замене PhNCO на PhNCS реакция обратима и внедрение не протекает нацело. Обнаружено, что взаимодействие пентахлорида молибдена и гексахлорида вольфрама с диоксидом углерода и N,N<sup>1</sup>-дигексилкарбодиимидом в среде дихлорэтана не требует нагревания реакционной смеси. Это, вероятно, связано с тем, что на первой стадии реакции происходит внедрение молекул карбодиимида, а диоксид углерода легко присоединяется по уже образовавшейся связи металл-азот. В результате реакций образуются продукты гетеромолекулярного внедрения - Cl<sub>x</sub>M{OC(O)[N(Hex)C=N(Hex)]<sub>2</sub>}Cl, где для M=Mo x=4, а в случае M=W x=5. Примечательно, что стабилизирующее действие карбодиимида на комплексы проявляется не только в сохранении степени окисления металла, но и в их неспособности экстрагировать кислород из диоксида углерода. Это контрастирует с реакционным поведением хлоропроизводных молибдена (вольфрама) при их карбоксилировании с участием гетерокумуленов, при котором в обоих случаях реализуется присоединение диоксида углерода и изо(тио)цианата к соответствующим оксохлоропроизводным металлов. Следует отметить, что совместное присоединения диоксида углерода и N,N<sup>1</sup>-дициклогексилкарбодиимида по связи Mo(W)-Cl является первым примером реакции такого рода с участием карбодиимида. Проведенные исследования позволили впервые осуществить внутримолекулярную конденсацию диоксида углерода с арилизо(тио)цианатом или карбодиимидом на основе гетеромолекулярного внедрения их сочетаний в хлоропроизводные молибдена и вольфрама, что позволяет реализовать прямой метод сборки уникальных полимерных карбоксилированных лигандов, а при их удалении из координационной сферы комплекса сконструировать новые и труднодоступные гетероциклы.

## КОБАЛАМИН И КОБИНАМИД - КАТАЛИЗАТОРЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НИТРИТА

Артюшина Е.Н., Агеева Е.С., Деревеньков И.А., Сальников Д.С.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
densal82@mail.ru*

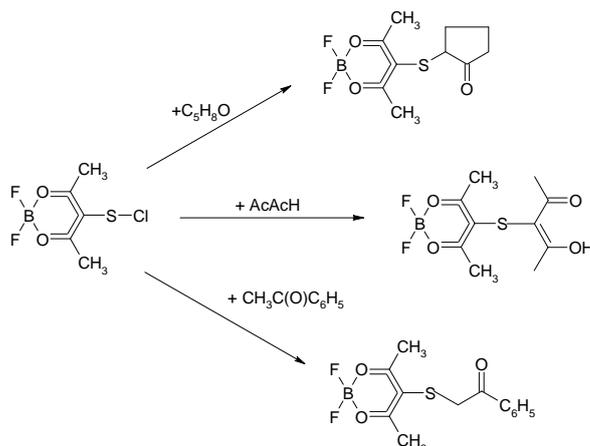
Известно, что нитрит, являясь основным резервуаром оксида азота (II) в организме, участвует во многих важнейших биологических процессах [1]. В связи с этим в последние годы активно проводятся исследования редокс-реакций с участием нитрита, катализируемых комплексами металлов с тетрапиррольными лигандами. Важными представителями природных металлокомплексов с тетрапиррольными лигандами являются кобаламин и его производное – кобинамид. Атом кобальта в кобаламине (Cbl) и кобинамиде (Cbi) может принимать различные степени окисления: III, II, I [2]. Для получения Cbl(I) и Cbi(I) обычно используют: борогидрид, амальгаму цинка, цитрат титана (III). Однако указанные восстановители позволяют получать Cbl(I), Cbi(I) только в нейтральной и кислой средах. В настоящей работе изучена кинетика получения Cbl(I) и Cbi(I) в щелочных средах с использованием гидроксиметансульфината натрия (НОСН<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>Na, ГМС). Методом спектрофотометрии исследованы отдельные стадии каталитического процесса: взаимодействие кобаламина (Cbl(III)) и кобинамида (Cbi(III)) с гидроксиметансульфинатом, а также конечных продуктов этих реакций – сверхвосстановленных кобаламина (Cbl(I)) и кобинамида (Cbi(I)) с нитритом. Определены активационные параметры реакций. Результаты исследования кинетики реакции Cbl(III) и Cbi(III) с гидроксиметансульфинатом натрия сопоставлены с таковыми в случае других восстановителей – дитионита натрия и сульфоксилата. Проведено сравнение реакционной способности Cbl(I), Cbi(I), а также тетрасульфофталоцианина Co(I) по отношению к нитриту.

1. С.В. Макаров. *Природа*, 2010, 7, 34-37.2. K. L. Brown. *Chem. Rev.*, 2005, 105, 2075–2149*Работа выполнена в соответствии с научной программой гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых (МК-2618.2010.3)*ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СУЛЬФЕНИЛ(СЕЛЕНИЛ)ХЛОРИДОВ  
(2,4-ПЕНТАНДИОНАТО)ДИФТОРИДА БОРА С СН-КИСЛОТАМИ

Свистунова И.В., Шапкин Н.П., Гельфанд Н.А., Крысь Ю.И.

*Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия irasvist@gmail.com*

Недавно нами были получены ацетилацетонатные комплексы дифторида бора, содержащие сульфенил(селенил)галогенидную группу у центрального атома углерода хелатного цикла [1]. Высокая реакционная способность этих соединений позволяет с помощью реакций замещения и присоединения получать широкий круг новых, ранее недоступных, тио(селено)замещенных ацетилацетонатов дифторида бора. Продолжением этих работ является исследование реакций сульфенил(селенил)хлорида ацетилацетоната дифторида бора с СН-кислотами: кетонами, дикетонами и т.д. Некоторые из изученных реакций представлены на схеме:



Описанный подход является примером реакций координированного лиганда, когда хелатный фрагмент рассматривается в качестве обычного органического радикала, что позволяет использовать реакции функциональных групп. Дальнейшим гидролизом выделялись модифицированные лиганды в свободном виде или осуществляли их перевод в азотсодержащие гетероциклы, а также получали новые β-дикетонатные комплексы.

[1] И.В. Свистунова, Н.П. Шапкин, М.Ю. Зязева. *ЖОХ*, 2010, 80, 1968-1976.

## НОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) С 1,2-АЗОЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ И ИХ БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Поткин В.И.<sup>1</sup>, Лавренова Л.Г.<sup>2</sup>, Лидер Е.В.<sup>2</sup>, Петкевич С.К.<sup>1</sup>, Зубенко Ю.С.<sup>1</sup>,  
Клецков А.В.<sup>1</sup>, Золотарь Р.М.<sup>3</sup>, Тимофеева В.А.<sup>4</sup>, Головченко Л.А.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь

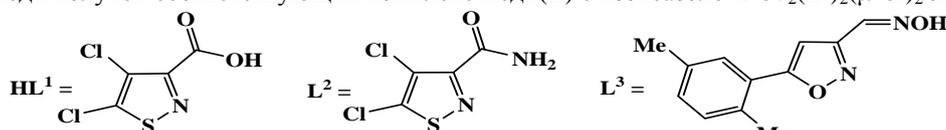
<sup>2</sup>Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>3</sup>Институт биоорганической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь

<sup>4</sup>Центральный ботанический сад НАН Беларуси, Минск, Беларусь

potkin@ifoch.bas-net.by

Производные изоксазола и изотиазола эффективно используются в направленном синтезе биологически активных веществ различного спектра действия. Однако комплексообразование металлов с изоксазолами изучено недостаточно, а комплексы с изотиазолами описаны лишь на единичных примерах. В то же время хорошо известно биологическое действие различных соединений меди, особенно их фунгицидная активность, что стимулировало наши исследования по получению новых комплексов. Взаимодействием солей меди (хлорида, бромиды, нитрата, сульфата, перхлората и тетрафторбората) с дихлоризотиазол-3-карбоновой кислотой ( $HL^1$ ) и ее амидом ( $L^2$ ) нами синтезированы комплексы меди(II) с функционально замещенными изотиазолами:  $Cu(L^1)(H_2O)Cl \cdot 0.5H_2O$ ,  $Cu(L^1)_2(H_2O)$ ,  $[Cu(L^2)Cl_2]_n$ ,  $Cu(L^2)Br_2$ ,  $[Cu(L^2)(H_2O)_2]A_2$  ( $A=ClO_4^-$ ,  $BF_4^-$ ). Реакцией 3-(гидроксииминометил)-5-(*n*-ксилил)изоксазола ( $L^3$ ) с хлоридом меди получен соответствующий комплекс меди(II) с изоксазолом:  $Cu_2(L^3)_2(\mu-Cl)_2Cl_2$ .



Строение молекул комплексов установлено методом РСА. Координация лигандов осуществляется по бидентатно-циклическому типу. Изотиазольные лиганды ( $L^1$ ,  $L^2$ ) координируются к ионам меди атомом азота гетероцикла и атомом кислорода экзоциклической карбоксильной ( $L^1$ ) или амидной ( $L^2$ ) групп. Вследствие различной координации галогенид-ионов, комплекс хлорида меди  $[Cu(L^2)Cl_2]_n$  представляет собой полимерную цепочку, атомы меди связаны между собой за счет мостиковой функции одного из хлорид-ионов. Комплекс бромиды меди  $Cu(L^2)Br_2$  – моноядерный. Комплексы перхлората и тетрафторбората  $[Cu(L^2)(H_2O)_2]A_2$  ( $A=ClO_4^-$ ,  $BF_4^-$ ) изоструктурны, анионы находятся во внешней сфере и не участвуют в координации. В комплексе с изоксазолом  $Cu_2(L^3)_2(\mu-Cl)_2Cl_2$  лиганд координируется к меди(II) атомом азота гетероцикла и атомом азота оксимной группировки, два атома меди связаны с двумя атомами хлора с образованием димера, один из атомов хлора является мостиковым.

В результате биологических испытаний установлено, что максимальной фунгицидной активностью в отношении фитопатогенных грибов *Botrytis cinerea* и *Fusarium sp.* обладает комплекс  $[Cu(L^2)Cl_2]_n$ , полностью подавляющий развитие грибов в концентрации 0,125%. Комплекс  $Cu(L^2)Br_2$  в добавке 5% к неоникотиноидному инсектициду Кербер в ~2 раза усиливает токсичность препарата в отношении личинки колорадского жука, что позволяет повысить эффективность действия инсектицида и снизить нормы его расхода.

## ОКИСЛЕНИЕ ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТА В ПРИСУТСТВИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФТАЛОЦИАНИН КОБАЛЬТА

Луценко О.Г., Голубчиков О.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

oksilutch@mail.ru

В настоящей работе представлено исследование гетерогенных катализаторов, содержащих фталоцианин кобальта, в реакции окисления диэтилдитиокарбамата натрия кислородом воздуха.

Металлофталоцианин наносили методом кристаллизации на поверхность терморасширенного графита (ТРГ) и нетканого полипропилена (НПП). Концентрация фталоцианина в каталитических системах ТРГ – СоРс и НПП–СоРс составила  $1,75 \cdot 10^{-3}$  моль/г ТРГ и  $5,95 \cdot 10^{-5}$  моль/г НПП соответственно.

Исследование каталитических систем проводили в условиях окисления 0,02 М раствора диэтилдитиокарбамата натрия в фосфатном буфере (pH=7,6), в которых реакция идет с наивысшей скоростью. При условии постоянства концентраций кислорода, катализатора и pH раствора скорость реакции окисления диэтилдитиокарбамата натрия описывается кинетическим уравнением первого порядка:

$$dc/dt = -k_{\text{эф}} \cdot c,$$

где  $c$  – концентрация диэтилдитиокарбамата натрия,  $t$  – время,  $k_{\text{эф}}$  – эффективная константа скорости реакции,  $c^{-1}$ .

Это согласуется с литературными данными [1], а также подтверждается постоянством констант скорости рассчитанных по уравнению:

$$k_{эф} = (1/t) \cdot \ln(c_0/c),$$

где  $c_0$  – начальная концентрация диэтилдитиокарбамата натрия.

Полученные эффективные константы для исследуемых каталитических систем показали, что скорость реакции повышается с увеличением концентрации активной части катализатора. Наибольшую активность в реакции окисления диэтилдитиокарбамата натрия кислородом воздуха проявляет гетерогенный катализатор ТРГ – СоРс.

1. Т.А. Ананьева, Т.Ф. Титова, В.Ф. Бородин. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 1979, **22**, 37-40.

### ОСОБЕННОСТИ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИЙ ОБМЕНА МЕТАЛЛОВ В ПОРФИРИНОВЫХ КОМПЛЕКСАХ В СРЕДЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ И СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Шухто О.В., Лазарева Н.В., Березин Д.Б.

*Научно-исследовательский институт макрогетероциклов*

*Ивановского государственного химико-технологического университета, shukhto@isuct.ru*

Реакции обмена металлов (1), хорошо известные в химии простых и хелатных комплексов и классифицируемые как реакции лигандного обмена, остаются малоизученными в случае макроциклических комплексов с ароматическими лигандами,



например, металлопорфиринов (MP), по причине их высокой кинетической устойчивости. В ранних работах [1 - 3] нами были изучены закономерности металлообмена (МО, 1) у MP в зависимости от природы порфиринового макроцикла, металла-комплексобразователя M в составе комплекса и природы соли замещающего металла M'. В настоящей работе проведено исследование влияния состава растворителя и его координирующей способности на кинетические закономерности протекания реакций металлообмена в порфириновых комплексах - кадмий тетрафенилпорфине (CdTPP) и кадмий тетрабензопорфине (CdTBP). Изучался обмен Cd/Cu и Cd/Zn в среде N,N-диметилформамида (DMF), диметилсульфоксида (DMSO), ацетонитрила (MeCN) и n-пропанола (n-PrOH), а также в смешанном растворителе DMF-DMSO в широком температурном и концентрационном интервалах.

Обнаружено, что скорость реакции (1) в системе «CdTPP/Zn(OAc)<sub>2</sub>/Solv» в сравнимых условиях возрастает в серии индивидуальных растворителей DMSO < DMF < n-PrOH < MeCN, то есть согласуется с рядом уменьшения донорных чисел и координирующей способности сред. В этом случае главным фактором изменения скорости МО (1) является прочность сольватосоли M'X<sub>n</sub>(Solv)<sub>m-n</sub>. Однако замена соли цинка на соль меди(II) приводит к изменению ряда на DMSO < n-PrOH < MeCN < DMF, что объясняется изменением механизма реакции (1) со смешанного (ассоциативно-диссоциативного) на чисто ассоциативный [2 - 4] в среде DMF и DMSO, что следует из нулевого значения порядка (1) по соли-реагенту в этих растворителях. Ожидаемого каталитического влияния *транс*-эффекта сольватосолей в смешанных растворителях, являющихся р-лигандами, например, в системе DMF-DMSO, на реакцию (1) обнаружено не было [4]. О сложности механизма металлообмена у MP свидетельствует и тот факт, что реакция МО не протекает в неполярных апротонных растворителях, например, бензоле.

Таким образом, единственным на настоящий момент эффективным способом регулирования скорости реакции (1) путем варьирования растворителя при протекании ее по смешанному механизму, который реализуется в большинстве случаев, является подбор полярной среды с относительно низкой координирующей способностью. Во всех изученных системах максимальный кинетический эффект от замены растворителя на реакцию (1) не превышал 2 порядков.

1. Б.Д. Березин, О.В. Шухто, Д.Б. Березин. *Журн. неорганич. химии*, 2002, **47**, 1914-1920.
2. Д.Б. Березин, О.В. Шухто, М.С. Никольская, Б.Д. Березин. *Координац. химия*, 2005, **31**, 104-109.
3. Д.Б. Березин, О.В. Шухто, М.С. Решетян, *Журн. общей химии*, 2010, **80**, 496-504.
4. Д.Б. Березин, О.В. Шухто, Н.В. Лазарева. *Журн. неорганич. химии*, 2011 (в печати).

### СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗАКРЕПЛЕННЫХ СЕРСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II)

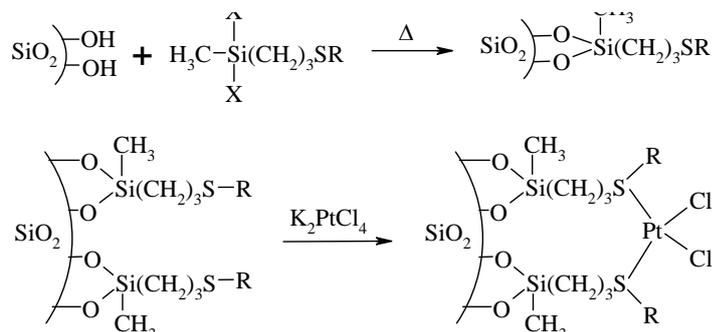
Ильина М.А., де Векки Д.А., Скворцов Н.К.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),*

*Санкт-Петербург, Россия [Ilina\\_Masha@list.ru](mailto:Ilina_Masha@list.ru)*

Интерес к каталитическим свойствам комплексов с серосодержащими лигандами – органическими сульфидами и сульфоксидами – по-прежнему не ослабевает. Среди них известны как эффективные гомогенные [1-3], так и закрепленные катализаторы гидросилилирования [4-6]. Сера в таких катализаторах выступает в роли координирующегося атома нейтрального лиганда.

В настоящей работе нами синтезированы новые комплексы платины(II), закрепленные на кремнеземе, содержащем сульфидные фрагменты  $=\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{-SR}$  ( $\text{R} = \text{Bu}, \text{Hex}, \text{Bn}$ ). Концентрация платины составляет  $(1\div 5)\times 10^{-5}$  моль/г.



Каталитические свойства полученных комплексов исследованы на примере гидросилилирования аллиловых эфиров 1,1,3,3-тетраметилдисиоксаном. Показано, что скорость и селективность процесса зависят от условий проведения реакции. Во всех случаях гидросилилирование протекает в более мягких условиях, чем в присутствии их аналогов – комплексов платины(II), иммобилизованных на полиметилсульфиде. Механизм действия серосодержащих закрепленных комплексов платины(II) обсуждается.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-00341а).

1. J.C. Bayon, C. Claver, A.M. Masdeu-Bulto. *Coord. Chem. Rev.* 1999, **193-195**, 73-145.
2. Д.А. де Векки, В.А. Ольшеев, В.Н. Спевак, Н.К. Скворцов. *Ж. общ. химии*, 2001, **71**, 2017-2030.
3. Д.А. де Векки, Н.К. Скворцов. *Ж. общ. химии*, 2006, **76**, 119-124.
4. С.-Y. Hu, X.-M. Han, Y.Y. Jiang. *J. Mol. Catal.*, 1986, **35**, 329-333.
5. C. Kann, X. Kong, C. Du, D. Liu. *Polym. J.*, 2002, **34**, 97-102.
6. Д.А. де Векки, Е.А. Кучаев, М.В. Афонин, С.А. Симанова. *Ж. общ. химии*, 2008, **78**, 594-599.

### КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИЕ КОМПЛЕКСЫ РОДИЯ(I). СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Волкова А.М., де Векки Д.А., Скворцов Н.К.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия  
Alexandra.88@mail.ru

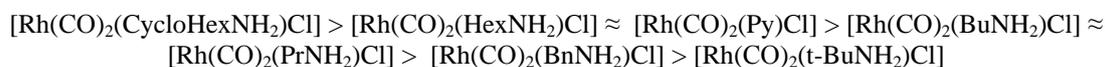
Карбонилсодержащие комплексы родия применяют в качестве катализаторов гидросилилирования, гидрогермирования, гидростаннирования, гидрирования и др. Родиевые комплексы проявляют высокую каталитическую активность и реакции характеризуются достаточно высокой селективностью, что в результате положительно сказывается на выходе целевого продукта [1, 2].

В настоящей работе нами получены карбонилсодержащие комплексы родия(I) общего вида  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{L})_2\text{Cl}]$  ( $\text{L} = \text{Ph}_3\text{P}$  или  $(\text{L})_2 = 5,10\text{-диметил-}5,10\text{-дигидрофенофосфазин}$  ( $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{PN}$ ) и  $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{L}')\text{Cl}]$  ( $\text{L}' = \text{пропил-}, \text{бутил-}, \text{трет.-бутил-}, \text{гексил-}, \text{цикогексил-}, \text{бензиламин}$  или  $\text{пиридин}$ ). Синтез осуществляли по стандартным методикам с выходом 56-95 % [3, 4]. Строение полученных комплексов подтверждено методами ЯМР, ИК-спектроскопии и данными элементного анализа.

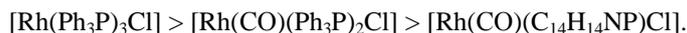


$\text{L}' = \text{PrNH}_2, \text{BuNH}_2, t\text{-BuNH}_2, \text{HexNH}_2, \text{CyclohexylNH}_2, \text{BnNH}_2, \text{Py}$

Каталитические свойства полученных комплексов изучены на примере взаимодействия ацетофенона с 1,1,3,3-тетраметилдисиоксаном. Продуктами гидросилилирования являются силиловый эфир 1-фенилэтанола и силиловый эфир енола 1-фенилэтанола, соотношение и скорость образования которых зависят от строения выбранного катализатора и условий проведения реакции. Практически во всех случаях наблюдается высокая селективность процесса. Обнаружено, что изменение каталитической активности комплексов прямо пропорционально увеличению длины нейтрального лиганда и обратно пропорционально его объему. Установлено, что активность азотсодержащих комплексов родия(I) убывает в ряду:



В случае фосфорсодержащих комплексов родия(I) ряд изменения каталитической активности следующий:



Механизм реакции обсуждается.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 09-03-00341а)

1. *Advances in Silicon Science* / Ed. V. Marciniac – Springer, 2008. Vol. 1. 398 p.
2. В.Б. Пухнаревич, Э. Лукевиц, Л.И. Копылова, М.Г. Воронков. Перспективы гидросилилирования. – Рига: Инст. орган. синтеза ЛатвАН, 1992. 383 с.
3. P. Pelagatti, A. Vergnani, M. Carcelli, M. Costa, D. Rogolino, A. Vacchi, C. Pelizzi. *Inorg. Chim. Acta*, 2003, **351**, 235-241.
4. Х.М. Колхаун, Д. Холтон, Д. Томпсон, М. Твигг. Новые пути органического синтеза. Практическое использование переходных металлов. – М.: Химия, 1989. 400 с.

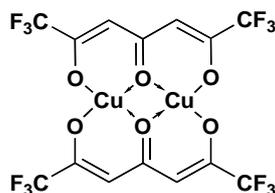
### ОБМЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ГЕТЕРОСПИНОВЫХ КОМПЛЕКСАХ НА ОСНОВЕ БИЯДЕРНЫХ МАТРИЦ С НИТРОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ

Богомяков А.С.<sup>1</sup>, Овчаренко В.И.<sup>1</sup>, Фокин С.В.<sup>1</sup>, Романенко Г.В.<sup>1</sup>,  
Ячевский Д.С.<sup>2</sup>, Чижов Д.Л.<sup>2</sup>, Чарушин В.Н.<sup>2</sup>, Чупахин О.Н.<sup>2</sup>

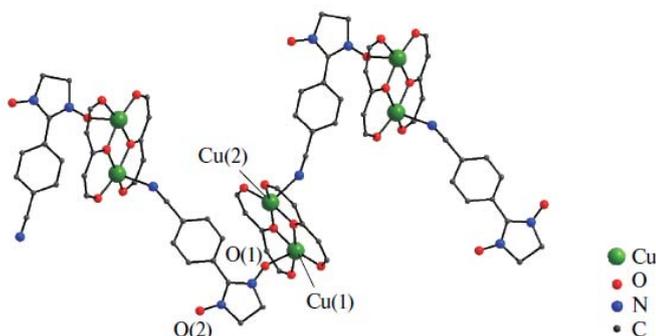
<sup>1</sup>Институт «Международный Томографический центр» Сибирского Отделения  
Российской академии наук, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского Уральского отделения  
Российской академии наук, Екатеринбург, Россия  
bus@tomo.nsc.ru

Синтезированы и структурно охарактеризованы биядерные гетероспиновые комплексы 1,1,1,7,7,7-гексафторгептан-2,4,6-трионатов Cu<sup>II</sup> и Mn<sup>II</sup> (M<sub>2</sub>L<sub>2</sub>) с нитронилнитроксильными радикалами [1].



Как для [Cu<sub>2</sub>L<sub>2</sub>], так и для [Mn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] удалось выделить гетероспиновые комплексы с прямой координацией нитроксильных групп, т.е. получить гетероспиновые магнитные кластеры с большими по энергии обменными взаимодействиями. Для всех комплексов проведено исследование магнитных свойств в широком температурном интервале – 2-300 К.



Установлено, что в гетероспиновых соединениях на основе биядерных комплексов Cu(II) характер температурной зависимости магнитной восприимчивости предопределяется антиферромагнитным обменом в [Cu<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] фрагменте, тогда как для комплексов Mn(II) решающим фактором служит способ координации нитроксильного радикала.

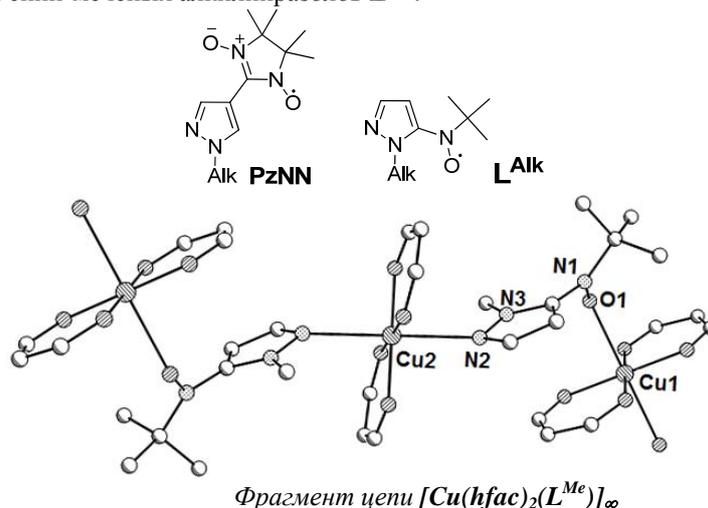
1. В.И. Овчаренко, С.В. Фокин, Г.В. Романенко, А.С. Богомяков, Д.С. Ячевский, Д.Л. Чижов, В.Н. Чарушин, О.Н. Чупахин. *Изв. АН, Сер. хим.*, 2010, **6**, 1138-1149.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантами РФФИ (09-03-00091, 11-03-00027), Президента РФ (МК-4268.2010.3, МК-868.2011.3, МК-3112.2011.3), Президиума РАН, ОХНМ РАН, СО РАН и УрО РАН.

### КОМПЛЕКСЫ Cu(II) С ПИРАЗОЛИЛ-ЗАМЕЩЕННЫМИ трет-БУТИЛНИТРОКСИЛАМИ

Толстикова С.Е., Третьяков Е.В., Романенко Г.В., Богомяков А.С., Овчаренко В.И.  
Учреждение Российской академии наук Институт «Международный томографический центр»  
Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия  
tse@tomo.nsc.ru

Комплексы  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с пиразолил-замещенными нитронилнитроксилами (**PzNN**) цепочечно-полимерного строения способны при изменении температуры испытывать структурные перестройки, провоцирующие появление на кривой зависимости  $\mu_{\text{eff}}(T)$  разнообразных магнитных аномалий [1-3]. С целью выявления структурных факторов, ответственных за появление данных аномалий, в реакцию с  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  была введена новая группа спин-меченых алкилпиразолов  $\text{L}^{\text{Alk}}$ .



Установлено, что  $\text{L}^{\text{Me}}$  и  $\text{L}^{\text{Pr}}$  при взаимодействии с  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  образуют цепочечно-полимерные комплексы  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{\text{Alk}})]_\infty$  с мотивом «голова-голова». В трехспиновых кластерах  $\{\text{N} \cdot \text{O} - \text{Cu}^{2+} - \text{O} \cdot \text{N}\}$  данных комплексов реализуются обменные взаимодействия ферромагнитного характера. Нитроксила  $\text{L}^{\text{Et}}$  в тех же условиях дает комплекс  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{\text{Et}})]$  молекулярного строения. Присущая  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{\text{Et}})]$  зависимость  $\mu_{\text{eff}}(T)$  указывает на сильный антиферромагнитный обмен между неспаренными электронами  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{L}^{\text{Et}}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (09-03-00091, 11-03-00027), Президента РФ (МК-4268.2010.3 и МК-868.2011.3), РАН и СО РАН

- [1] V.I. Ovcharenko, S.V. Fokin, G.V. Romanenko, V.N. Ikorskii, E.V. Tretyakov, S.F. Vasilevsky, R.Z. Sagdeev. *Mol. Phys.*, 2002, **100**, 1107-1115
- [2] P. Rey, V. Ovcharenko. *Spin Transition Phenomena in Magnetism: Molecules to Materials IV*, Eds. J. S. Miller, M. Drillon. Weinheim: Wiley-VCH. 2003, 41-63
- [3] V.I. Ovcharenko, K.Yu. Maryunina, S.V. Fokin, E.V. Tretyakov, G.V. Romanenko, V.N. Ikorskii. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2004, **53**, 2406-2427

### КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ МЕДИ(II) И НИКЕЛЯ(II) С МОНО- И ДИГИДРАЗИДАМИ КИСЛОТ В ВОДНО-ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНОМ РАСТВОРЕ

Бычкова Т.И.<sup>1</sup>, Гиматдинова Э.Н.<sup>1</sup>, Подъячев С.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

<sup>2</sup>Учреждение Российской академии наук Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова Казанского научного центра РАН, Казань, Россия

Tatara.Vychkova@ksu.ru

Методами спектрофотометрии и рН-метрии исследованы комплексообразующие и протолитические свойства гидразидов резорцинилуксусной ( $\text{L}$ ) и 4-третбутилфеноксиуксусной ( $\text{L}^1$ ) кислот в водно-диметилсульфоксидном растворителе с содержанием диметилсульфоксида 80 об.% в интервале рН 0-4.5. Синтез гидразидов осуществлялся в несколько этапов. Взаимодействием этилбромацетатов с 4-третбутилфенолом и резорцином получены эфиры соответствующих арилен(оксиуксусных кислот), которые последующей обработкой избытком гидразин гидрата переведены в моно- ( $\text{L}^1$ ) и дигидразиды

(L) [1]. Предварительно в условиях эксперимента (298K) рН-метрическим титрованием с использованием компьютерного моделирования (программа CPRESSP [2]) найдены необходимые для расчетов параметров равновесий комплексообразования константы диссоциации протонированных форм гидразидов (для  $L^1$   $pK_a = 3.00$ , для  $L$  -  $pK_{a1} = 2.64$  и  $pK_{a2} = 3.18$ ).

В растворе при различных соотношениях металл:лиганд (1:1, 1:2, 2:1) обнаружены комплексные формы с протонированной ( $LH^+$ ) и нейтральной формами лигандов ( $L$  и  $L^1$ ):  $M(LH)^{3+}$ ,  $ML_2^{2+}$ ,  $M_2L_2^{4+}$ . В случае меди(II) с дигидразидом  $L$  зафиксированы и охарактеризованы, кроме того, комплексы состава  $Cu(LH)_2^{4+}$ ,  $CuL^{2+}$  и  $CuL(LH)^{3+}$ . С моногидразидом  $L^1$  обнаружены комплексы меди(II) состава  $Cu(L^1)_2^{2+}$  и  $Cu(L^1)_2^{2+}$ . Показано, что комплексные соединения одинакового состава в целом выше для меди(II) относительно никеля(II), что соответствует последовательности Ирвинга-Уильямса.

Следует отметить, что отношение логарифмов ступенчатых констант устойчивости моно- и бис-комплексов меди(II) с  $L^1$  превышает статистически ожидаемое для координации бидентатных лигандов, что может быть связано со стерическим отталкиванием координированных молекул гидразида при условии вхождения в координационную сферу ещё и молекул органического растворителя.

В случае моно- и бискомплексов меди(II) с  $L$  эта величина ниже статистически ожидаемой для координации бидентатных лигандов. Можно предположить, что бис-комплекс стабилизируется посредством внутрисферного рр-взаимодействия.

1. S.N. Podyachev et. al. *J. Inclusion Phenom.* 2007, **58**, 55-61.

2. Ю.И.Сальников, А.Н.Глебов, Ф.В.Девятков. Полиядерные комплексы в растворах. Казань, 1989, 288 с.

### REACTION DYNAMICS OF TRANSFORMATION OF HYDROLITIC CATIONIC FORMS OF IRON (III), NICKEL (II) AND SOLUTIONS OF BINARY SYSTEM IRON (III) - NICKEL (II)

Alexei K. Baev

International Sacharov Ecological University, 23 Dolgobrodskaja, Minsk. 220070. Belarusia

*alexebaev@mail.ru*

In this lecture we are developed of problems of the novel phenomena at chemistry of aqueous solution of a heteronuclear hydroxo complexation. The results of carried out investigation at this knowledge's area of solutions of system  $Fe^{3+}-NO^- -H_2O$ ,  $Ni^{+2}-NO^- -H_2O$  and  $Fe^{3+}-Ni^{+2}-NO^- -H_2O$  are founded on the dialysis, potentiometric and spectroscopic methods, provided the possibility of a establishment of homo-, homopolynuclear hydroxo, heteronuclear hydroxo complexes. On the base of date of the dialysis method, equilibrium constants of hydrolysis process and worked out computation program we determined a contents of a different cationic forms at the solutions of discussed systems at wide interval pH. Diagrams of a distribution and transformation of cationic forms of these systems at dependency from pH are used for discussing of reaction dynamic and reorganization of aqueous complexes at a different homo- and homopolynuclear hydroxo, heteronuclear hydroxo complexes. It are established an arias pH of dominated compositions of cationic forms and prior interaction of aqueous complexes, mono- and dihydroxo complexes correspondingly with formation of dimer, trimer and more complicated homopolynuclear hydroxo complexes, distinguished by positive charge, reaction activity with a tendency of a decreasing charge with increased nuclear of homopolynuclear hydroxo complexes [1].

Study of the solutions of system  $Ni^{+2}-NO^- -H_2O$  showed, that aqueous complexes remain small reaction ability at wide interval pH, slowly resolved at dimer complexes with charge  $3^+$ , reaction activity of which slowly increases with an appearance of a colloidal sediment at pH = 6.76. Increased tendency of a interaction is accompanied by the formation of trimer, tetramer hydroxo complexes with their subsequent participation at a formation of more stable and raised nuclear of a complexes, colloidal particles, sediment. The interactions of hydroxo complexes begin to show noticeable at pH 8.75, the role of which are displayed on a decreasing of total charge of colloidal particles, their distraction and an age of sediment. Inertness of a complexes's nickel and connected with this one a low depth of hydrolysis are confirmed of the potentiometric method and high value of pH of full precipitate (10.45) in comparison with reference literature pH= 9.50 and the completion of older sediment at pH 10.8.

Fulfilled out analysis of diagram of a transformation and distribution cationic forms at system  $Fe^{3+}-Ni^{+2}-NO^- -H_2O$  in dependence from pH we are substantiated the aria of pH an existence of aqueous complexes Fe (III) and Ni (II), mono- and dihydroxo complexes iron, monohydroxo complexes of nickel and their heteronuclear hydroxo complexes. We are discussed reaction dynamic of different cationic forms at the dependence of pH. It was showed, that the presence of heteronuclear hydroxo complexes at the sediments exercise significant influence on a increasing reaction activity of a nickel's aqueous complexes and hydrolytic process are developed mainly on the surface of the formed heteronuclear colloidal sediment with participation of hydroxo complexes  $Fe(H_2O)_q(OH)_n^{3-n}$  and nickel's hydroxo complexes. Completion of hydrolytic process are

accompanied of a older sediment and a decreasing of a charge of colloidal particles and sediment and end with olation and oxolation reactions

1. Baev A.K., Evcei E.A. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2010. V. 55. № 7. P. 1561-1576 2. Evsei E.A., Pupkevich V.R., Kirillov A.M., Telushenko E.A., Kopylovich M.N., Baev A.K. // Russian Journal of Applied Spectroscopy . 2001.V. 68. № 5. P. 563-568

### СОЛЬ БИС(ОКСИМЕТИЛ)ФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ПИПЕРАЗИНА: ПОВЕДЕНИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ И В ПРИСУТСТВИИ КАТИОНОВ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ

Сальников Ю.И.<sup>1</sup>, Боос Г.А.<sup>1</sup>, Фаттахов С.Г.<sup>2</sup>, Хусаинова А. Р.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

Учреждение Российской академии наук Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова  
Казанского научного центра РАН, Казань, Россия

[Galina.Boos@ksu.ru](mailto:Galina.Boos@ksu.ru)

Бис(оксиметил)фосфиновая кислота (НА) образует обладающие определенной биологической активностью так называемые соли с рядом азотистых оснований, в частности, с пиперазином (Z). Препарат ПОМФ [соль бис(оксиметил)фосфиновой кислоты и пиперазина Z·2НА·2Н<sub>2</sub>O] (без торгового названия) – новое, более эффективное соединение, обладающее антигельминтным действием [1] и расширяющее арсенал известных антигельминтных средств. Кислотно-основные и комплексообразующие свойства входящей в состав препарата бис(оксиметил)фосфиновой кислоты детально рассмотрены [2]. Для пиперазина имеются лишь отдельные разрозненные сведения, причем данные разных авторов, полученные в близких условиях эксперимента, существенно отличаются. В настоящей работе в водном растворе методами рН-метрического титрования (t 25 °С; переменная ионная сила, создаваемая за счет компонентов раствора) и математического моделирования (программа SPESSP) исследованы состояние, протолитические и возможные комплексообразующие в отношении ионов двухвалентных металлов свойства как пиперазина, так и препарата ПОМФ.

Для пиперазина наряду с мономерной выявлены и полимерные формы различной степени протонирования. В растворах препарата ПОМФ существуют в основном два ассоциата пиперазина и бис(оксиметил)фосфиновой кислоты. В среде, близкой к нейтральной (рН ≈ 6.6), преобладает формально нейтральный ассоциат состава 1:1. В более кислой среде (рН ≈ 4.4) доминирует протонированная форма этого ассоциата (HZ·НА)<sup>+</sup>. Доля накопления депротонированного ассоциата состава 1:2 {[Z·(НА<sub>2</sub>)]<sup>-</sup>} невелика (α<sub>max</sub> 0.09 при рН<sub>max</sub> 7.0). Вычислены константы образования ассоциатов.

Не выявлены комплексообразующие свойства пиперазина (потенциально бидентатного лиганда) в отношении меди(II), никеля(II) и магния(II). Для использования обоих донорных атомов азота лиганд должен принять конфигурацию «ванна», в которой атомы азота находятся в *цис*-положении относительно связи С–С (в отличие от стерически выгодной конформации «кресло»). Конформационные изменения сопряжены с определенными энергетическими затратами.

Системы на основе препарата ПОМФ и катионов металлов ведут себя подобно системам с участием солянокислого пиперазина. Таким образом, пиперазин и препарат ПОМФ {как и мелафен, меламина и бис(гидрооксиметил)фосфиновая кислота [2]}, не склонны быть лигандами в отношении рассмотренных ионов металлов.

1. С.Г. Фаттахов, М.Х. Лутфуллин, И.Н. Залялов, Л.А. Гайсина, В.С. Резник, Д.Г. Латыпов, И.М. Магдеев, О.Г. Синяшин. Пат. Российская Федерация. 2003. 2211835.
2. Ю.И. Сальников, Г.А. Боос, И.С. Рыжкина, С.Г. Фаттахов, Г.А. Чмутова, Г.Р. Зарипова. *Журн. общ. химии*, 2009, 79, 902-907.

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ VO<sub>3</sub><sup>-</sup> И MOO<sub>4</sub><sup>2-</sup> В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Сальников Ю.И., Кузьмина Н.Л., Фахрутдинов И.Н.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

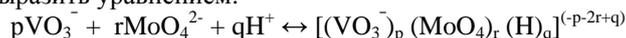
[jura.salnikov@ksu.ru](mailto:jura.salnikov@ksu.ru)

Возможность оксоанионов элементов пятой и шестой групп периодической системы взаимодействовать между собой с образованием гетероядерных соединений обсуждалась в литературе. Описаны гетерометаллаты ванадия(V) и молибдена(VI), полученные в твердом виде и в виде пленок. Работы, в которых сообщалось бы о смешанных соединениях ванадия(V) и молибдена(VI) в растворах немногочисленны и противоречивы. Есть данные об образовании при рН~ 3.5 серии гетероядерных комплексов с соотношением Mo(VI)/V(V), равном 3. Комплексы отнесены к типу гексаанионов. К этому

же типу отнесены гетероядерные анионы с отношением Mo/V, равном 4:2 и 5:1. Есть сведения о гетерополианионе, в котором V/Mo=9:1.

Нами представлены сведения о равновесиях в ванадат-молибдатной системе в водных растворах, полученные при использовании методов рН-метрического титрования, СФ-метрии и математического моделирования. Эксперимент выполнен для диапазона концентраций оксоанионов 0,005-0,02 моль/л на фоне нитрата натрия. Обработка экспериментальных рН-метрических данных проведена с использованием последней версии программы SPESSP, в которой учитывается изменение ионной силы в рамках уравнения Девис-Васильева. Предварительно нами получены сведения о равновесиях в индивидуальных ванадатных и молибдатных растворах. Это определило постановку эксперимента для обнаружения «перекрестных» взаимодействий в ванадат-молибдатных растворах.

Исследуемый процесс протонирования  $\text{VO}_3^-$  и  $\text{MoO}_4^{2-}$  ионов с учетом возможных перекрестных взаимодействий можно выразить уравнением:



Потенциометрический метод позволяет получить значения  $p$ ,  $r$  и  $q$ , то есть состав каждой конкретной частицы. Общие теоретические представления о химических превращениях в растворах показывают, что мономерный ион, первоначально подвергающийся протонированию, затем конденсируется с образованием полимера и воды. Здесь и далее мы используем общепринятые представления, что продукты реакции формируются с минимальным числом атомов кислорода в своем составе (то есть выделяется максимальное количество молекул воды). Показано, что гетероядерные ванадат-молибдатные анионы образуются даже при небольших концентрациях реагентов (при суммарной концентрации анионов не превышающей 0,04 моль/л). Гетерополианионы формируются как на базе гептамеров молибдена, так и на основе декаванадатов. Отмечено образование гептамеров  $\text{V}_4\text{Mo}_3$  (4, 3, 9);  $\text{V}_3\text{Mo}_4$  (3, 4, 8);  $\text{V}\text{Mo}_6$  (1; 6, 8),  $\text{V}_6\text{Mo}$  (6, 1, 8). Комплексы с большим содержанием молибдена (3, 4, 8) и (1, 6, 8) устойчивее соответствующих комплексов с большим содержанием ванадия. Отмечено существование декаядерных частиц (8, 2, 3) и (6, 4, 1), образующихся на основе ядер  $\text{V}_{10}$ . В ванадат-молибдатных растворах формируется также додекамер (3, 9, 9). В индивидуальных ванадатных и молибдатных растворах додекамеры в наших концентрационных условиях не обнаруживаются. По-видимому, при образовании гетероядерных анионов происходит увеличение степени полимеризации анионов. Определены области рН существования, степени накопления гетероядерных анионов. Рассчитаны величины констант равновесий образования соответствующих ванадат-молибдатных гетероядерных форм.

### ОБРАТИМЫЙ ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОНА МЕТАЛЛ-ЛИГАНД В ДИИМИНОВЫХ КОМПЛЕКСАХ ИТТЕРБИЯ

Федюшкин И.Л.<sup>1</sup>, Маслова О.В.<sup>1</sup>, Демешко С.<sup>2</sup>, Майер Ф.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт металлоорганической химии  
им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия, igorfed@iomc.ras.ru

<sup>2</sup>Institut für Anorganische Chemie, Georg-August-Universität Göttingen, Göttingen, Germany

Недавно нами открыт процесс внутримолекулярного переноса электрона металл-лиганд в ряду аценафтен-1,2-дииминных комплексов иттербия  $[(\text{dpp-BIAN})\text{Yb}(\mu\text{-X})(\text{dme})_2]_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ;  $\text{dpp-BIAN} = 1,2$ -бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен [1] (Схема 1). В докладе будут представлены новые данные о процессе внутримолекулярного переноса электрона между  $\text{dpp-BIAN}$  лигандом и иттербием в названных комплексах в кристаллическом состоянии, полученные на SQUID магнетометре в широких температурных интервалах при разных напряженностях магнитного поля.

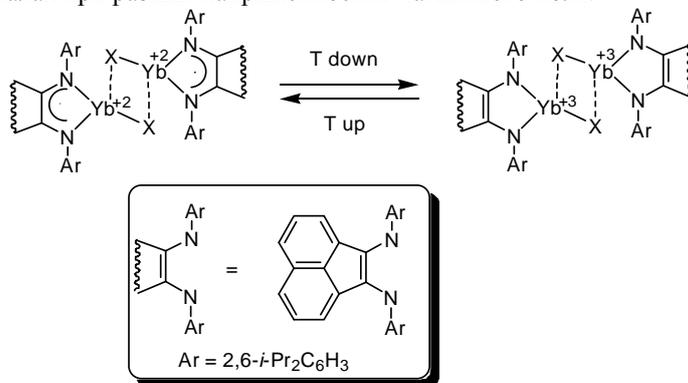


Схема 1

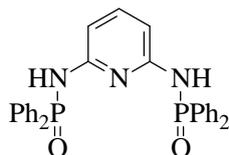
Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (ГК № П1106)

1. I.L. Fedushkin, O.V. Maslova, E.V. Baranov, A.S. Shavyrin *Inorg. Chem.* 2009, **48**, 2355-2357.

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ 2,6-БИС(ДИФЕНИЛФОСФОРИЛАМИНО)ПИРИДИНА С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

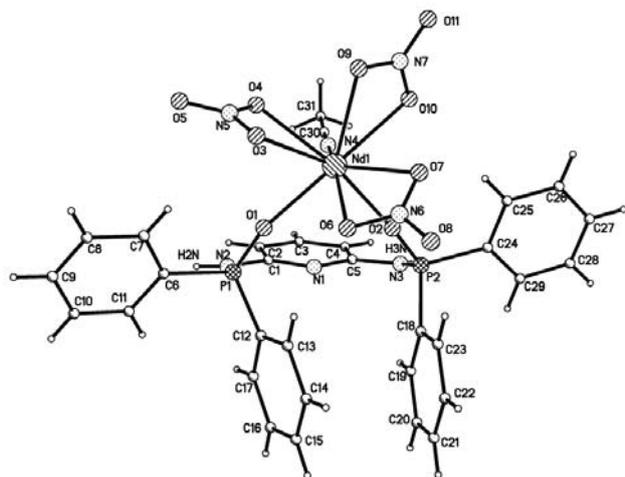
Т.В. Баулина, С.В. Ткаченко, А.Г. Матвеева, С.В. Матвеев, З.А. Старикова, Э.Е. Нифантьев  
 Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва, Россия  
 zaq@ineos.ac.ru

Комплексы РЗЭ обладают интересными оптическими и электрохимическими свойствами которые делают их перспективными для получения материалов для нелинейной оптики, люминесцентных материалов, электронных устройств (переключателей или проводников) и в мультиэлектронном катализе. Сочетание в лиганде фосфорильных групп и донорных азотных центров расширяет возможности координации атома металла и может придать этим комплексам новые свойства, позволяющие использовать их в различных областях [1].



В настоящей работе исследовано комплексообразование 2,6-бис-(дифенилфосфориламино)пиридина (L) [2] с нитратами неодима, лютеция и лантана. Взаимодействием эквивалентных количеств лиганда с нитратами металлов в смеси хлороформ - ацетонитрил с хорошими выходами получены комплексы состава металл-лиганд 1 : 1.

Синтезированные комплексы представляют собой устойчивые на воздухе кристаллические вещества, структура которых подтверждена методами ИК, КР и ЯМР спектроскопии, а также РСА.



Спектральные и структурные данные указывают, что исследованные мооядерные комплексы и в растворе, и в кристаллическом состоянии существуют в виде хелатных структур  $[Ln(O,O-L)(O,O-(NO_3)_3)Sol]$ , в которых молекулы лиганда проявляют бидентатную координацию с участием атомов кислорода Р=О групп, а атом азота пиридинового цикла в координации не участвует. Кроме этого в координационную сферу входят три нитрат - аниона проявляющие бидентатную координацию и одна молекула ацетонитрила.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 09-02-00603а и программы П 7 фундаментальных исследований Президиума РАН

1. *Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications*. Chunhui Huang, Ed., Singapore, Wiley, 2010.
2. P.S. Lempert, P.N. Ostapchuk, A.A. Bobrikova, P.V. Petrovskii, N.D. Kagramanov, G.V. Bodrin, E.E. Nifant'ev. *Mendeleev Commun.* 2010, **20**, 223-225.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ N-АЦЕТАМИНОФЕНОЛА С ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Глинина А.Г., Кривенцева Л.А.  
 Астраханский государственный университет, Астрахань, Россия  
 rabbit1630@mail.ru

n-Ацетаминофенол находит широкое применение в медицинской практике как противовоспалительное при заболеваниях, вызванных разнообразными вирусами. Наряду с терапевтическим эффектом n-ацетаминофенол при передозировках оказывает токсическое действие на организм. Существующие методы качественного и количественного определения n-ацетаминофенола и n-аминофенола в вытяжках из биологического материала зачастую являются дорогостоящими и требуют соответствующего аппаратного сопровождения.

Ионы переходных металлов, благодаря электронному строению, образуют большое количество комплексных соединений. Способность меди (II) к образованию комплексов с различными лигандами и различной устойчивостью определяется ее электронной конфигурацией (3d<sup>9</sup>). Ионы кобальта (II) также

обладают достаточно выраженной комплексообразующей способностью. Особое сродство ионы кобальта (II) проявляют к N-донорным лигандам. Молекулы п-ацетинофенола имеют в своей структуре донорные атомы, что позволяет образовывать координационные соединения с ионами различных металлов.

Целью данной работы являлось исследование процесса взаимодействия п-ацетинофенола с ионами меди (II) и кобальта (II) в водном растворе в присутствии перекиси водорода с последующим использованием результатов для создания методик идентификации и количественного определения данного препарата. Спектрофотометрическое исследование проводили на КФК-3 при длинах волн 300-800 нм с толщиной кюветы в 1 см.

В системе  $\text{Co}^{2+}$  - п-ацетинофенол -  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит активное взаимодействие компонентов с образованием окрашенного соединения. Раствор п-ацетинофенола прозрачный, раствор, содержащий ионы кобальта и пероксид водорода поглощает при  $\lambda=460$  нм, а образующийся комплекс при  $\lambda=530$  нм,  $\Delta\lambda=70$  нм. Методом изомолярных серий и методом молярных отношений установлен состав образующегося комплекса. Компоненты в системе  $\text{Co}^{2+}$  - п-ацетинофенол -  $\text{H}_2\text{O}_2$  реагируют в соотношении 2:3:1. Для установления возможности количественного определения п-ацетинофенола по его реакции с ионами кобальта (II) необходимо было выявить характер зависимости оптической плотности системы от его концентрации. Корреляция полученных точек относительно прямой оказалась удовлетворительной. Закон Бугера-Ламберта-Бера соблюдается в диапазоне концентрации п-ацетинофенола от 0,2 мг/мл до 2 мг/мл. В системе  $\text{Cu}^{2+}$  - п-ацетинофенол -  $\text{H}_2\text{O}_2$  также зафиксировано образование окрашенного комплекса. Компоненты системы активно поглощают при  $\lambda=440$  нм. Методами изомолярных серий и молярных отношений установлен состав образующегося комплекса. Компоненты в системе  $\text{Cu}^{2+}$  - п-ацетинофенол -  $\text{H}_2\text{O}_2$  реагируют в соотношении 1:1:3. Необходимо отметить, что в обоих случаях взаимодействие компонентов происходит при значительном избытке перекиси водорода. Ионы  $\text{Co}^{2+}$  взаимодействуют с п-ацетинофенолом при более высоких концентрациях ( $10^{-1}\text{M}$ ,  $10^{-2}\text{M}$ ), использование меди позволяет определять п-ацетинофенол в растворах с меньшими концентрациями ( $10^{-3}\text{M}$ ).

### КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБОКСИЛАТНЫХ И КАРБОКСИЛАТ-ПИРАЗОЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА И МЕДИ В ЖИДКОФАЗНОМ ОКИСЛЕНИИ ДИБЕНЗИЛОВОГО ЭФИРА ВОЗДУХОМ

Коцербуба В.А.<sup>1</sup>, Чихичин Д.Г.<sup>1</sup>, Левченко О.А.<sup>1</sup>, Кушан Е.В.<sup>2</sup>, Яковлева М.А.<sup>2</sup>, Нефёдов С.Е.<sup>2</sup>, Камалов Г.Л.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, Одесса, Украина  
chdmg@te.net.ua

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия  
snef@igic.ras.ru

Дибензиловый эфир (DBE) является отходом ряда производств. В докладе рассматривается жидкофазное окисление DBE кислородом воздуха при 70°C в присутствии более 30 карбоксилатных (ацетатных, пивалатных, бензоатных) и карбоксилат-пиразолатных (пиразол и его моно- и дизамещенные производные) комплексов кобальта и меди с нуклеарностью от 1 до 7. Обнаружено, что основными продуктами реакции являются моногидропероксид (HP), бензальдегид (BAld) и бензойная кислота (BAc):  $\text{DBE} \rightarrow \text{HP} \rightarrow 2\text{BAld} \rightarrow 2\text{BAc}$ . В сопоставимых условиях комплексы  $\text{Co}$  заметно активнее медных – конверсия DBE ( $Z_{\text{DBE}}$ ) составляет (11±25)% и (4±16)%, соответственно. В присутствии комплексов  $\text{Cu}$ , в отличие от комплексов  $\text{Co}$ , наблюдается индукционный период накопления BAld. В каждой из обсуждаемых групп катализаторов различаются и селективности (S) по продуктам окисления DBE: в случае комплексов  $\text{Co}$  средние величины  $S_{\text{HP}}$ ,  $S_{\text{BAld}}$  и  $S_{\text{BAc}}$  составляют 33%, 45% и 22%, соответственно, а для медных комплексов  $S_{\text{HP}}=57\%$ ,  $S_{\text{BAld}}=9\%$  и  $S_{\text{BAc}}=34\%$ .

Исходя из приведенной схемы последовательных превращений DBE, зависимость между скоростями накопления HP, BAld и BAc должна описываться прямой вида  $W_{\text{HP}}=W_{\text{HP}}^0-0,5(W_{\text{BAld}}+W_{\text{BAc}})$ , где  $W_{\text{HP}}^0$  – максимальная скорость образования HP из DBE в данных условиях. Такая зависимость обнаружена для всех комплексов кобальта, составляющих два «семейства»:

$$W_{\text{HP}} = (13 \pm 1) - (0,49 \pm 0,06) (W_{\text{BAld}} + W_{\text{BAc}}); R^2=0,93; S_y=0,6; N=8;$$

$$W_{\text{HP}} = (11 \pm 2) - (0,46 \pm 0,08) (W_{\text{BAld}} + W_{\text{BAc}}); R^2=0,89; S_y=0,5; N=6.$$

В случае медных комплексов также можно выделить два семейства с антибатными тенденциями:

$$W_{\text{HP}} = (12 \pm 1) - (0,3 \pm 0,1) (W_{\text{BAld}} + W_{\text{BAc}}); R^2=0,86; S_y=0,4; N=5;$$

$$W_{\text{HP}} = (11 \pm 1) - (0,7 \pm 0,1) (W_{\text{BAld}} + W_{\text{BAc}}); R^2=0,93; S_y=0,5; N=6.$$

Однако наклоны этих прямых достоверно отличимы от 0,5, в то время как величины  $W_{\text{HP}}^0$  для «семейств» комплексов  $\text{Co}$  и  $\text{Cu}$  практически совпадают.

Для комплексов  $\text{Cu}$  обнаружена связь между скоростями накопления HP и BAc, а также суммой скоростей HP и BAld. В случае же комплексов  $\text{Co}$  такие сопоставления приводят к типичным «разбросограммам». Обсуждаются основные маршруты окисления DBE и альтернативные каталитические циклы образования продуктов этой реакции.

Установлено, что в трех группах комплексов **Co** и в двух группах комплексов **Cu** конверсия **DBE** хорошо аппроксимируется ( $R^2 \geq 0,95$ ) двух- или трехпараметровыми линейными уравнениями, параметрами которых являются начальные скорости накопления **HP**, **VAld** и **BAc**. Предложено использовать такого рода сопоставления начальных скоростей накопления продуктов окисления **DBE** для своеобразной «классификации» исследуемых комплексов и выявления основных факторов, определяющих их каталитическую активность и селективность по продуктам реакции.

Данная работа выполнена в рамках совместных «НАН Украины – РФФИ» научных проектов № 32-08 и № 21-10.

### РАЗЛОЖЕНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ КАРБОКСИЛАТНЫХ И КАРБОКСИЛАТ-ПИРАЗОЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА И МЕДИ

Коцербуба В.А.<sup>1</sup>, Чихичин Д.Г.<sup>1</sup>, Левченко О.А.<sup>1</sup>, Кушан Е.В.<sup>2</sup>, Яковлева М.А.<sup>2</sup>, Нефёдов С.Е.<sup>2</sup>, Камалов Г.Л.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, Одесса, Украина, chdmg@te.net.ua

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

snef@igic.ras.ru

Рассматриваются особенности разложения пероксида водорода (25–45°C, волюмометрия) в присутствии более 30 карбоксилатных (ацетатных, пивалатных, бензоатных) и карбоксилат-пиразолатных (пиразол и его моно- и дизамещенные) комплексов кобальта и меди (с нуклеарностью от 1 до 7) и сопоставлены их каталитические свойства.

Скорости разложения  $H_2O_2$  ( $WO_2$ ) удовлетворительно описываются уравнением первого порядка и для большинства комплексов **Co** ожидаемым образом возрастают с увеличением начальной концентрации катализатора  $[Cat]_0$ , а зависимости в координатах  $WO_2-[H_2O_2]_0$  проходят через максимум. Вместе с тем, в случае биядерных комплексов **Co**, содержащих мостиковые лиганды  $\mu-OH_2$ ,  $\mu-OH$  и  $\mu-otf$ , и всех комплексов **Cu** отмечается экстремальный характер зависимости  $WO_2-[Cat]_0$  при уменьшении  $[H_2O_2]_0$  на порядок.

Обнаружено, что величины парциальных концентрационных порядков в присутствии комплексов **Co** изменяются в пределах  $n_{H_2O_2} = -1,6 \div 0,5$  и  $n_{Cat} = 1 \div 3$ , а в присутствии комплексов **Cu** – в пределах  $n_{H_2O_2} = -0,7 \div 0,9$  и  $n_{Cat} = 0,1 \div 1,4$ , что указывает на сложность обсуждаемой реакции и заметное влияние природы металла и лигандного окружения на каталитические свойства изученных комплексов.

В случае комплексов **Co** общий порядок реакции изменяется в пределах  $1 \div 2$ , а для комплексов **Cu** – близок к первому (в пределах  $0,8 \div 1,3$ ). При этом, для большинства изученных комплексов, независимо от природы металла, выявлена линейная антибатность:  $n_{Cat} = (1,35 \pm 0,05) - (1,44 \pm 0,07)n_{H_2O_2}$  ( $R^2 = 0,98$ ;  $s_y = 0,14$ ). Отметим, что такая «компенсация» порядков реакции по субстрату и катализатору в разложении  $H_2O_2$  отмечается нами впервые. Для обеих групп исследованных комплексов обнаруживается изокинетический (компенсационный) эффект в координатах  $E_a^{eff} - \ln W^0$ , где  $E_a^{eff}$  – эффективная энергия активации (температурный коэффициент), а  $W^0$  – аналогична предэкспоненте уравнения Аррениуса ( $\ln W = \ln W^0 - E_a^{eff}/RT$ ). В случае комплексов состава  $Cu_2(\mu-Piv)_4L_2$  характер терминальных лигандов **L** заметно влияет на величины  $E_a^{eff}$ :  $NEt_3 < CO(NH_2)_2 < PCy_3 < MeOH < PPh_3 < Hdmpz < OPPh_3$ . Однако для аналогичных комплексов **Co** такая тенденция практически отсутствует.

Высказано предположение, что каталитическая активность изученных комплексов в разложении  $H_2O_2$  определяется не только природой металла. Значимыми факторами, обуславливающими активацию связи O-O, могут быть нуклеарность исходного комплекса, структура его металлоостова и лигандное окружение.

Вместе с тем, не менее важной является специфика взаимодействия исходного металлокомплекса с пероксидом водорода – процесса, определяющего, в конечном итоге, характер интермедиата-катализатора либо интермедиата-ингибитора.

Данная работа выполнена в рамках совместных «НАН Украины – РФФИ» научных проектов № 32-08 и № 21-10.

### ИЗУЧЕНИЕ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМАХ «ДИНАТРИЕВЫЙ КОМПЛЕКС 4,6-ДИНИТРО-1-ОКСОБЕНЗ-[6,5-C]-2,1,3-ОКСАДИАЗОЛДИОЛА-5,7– КАТИОН МЕТАЛЛА ПЕРЕХОДНОГО РЯДА [Rh(II), Rh(III), Pd(II), Pt(II) И Pt(IV) – H<sub>2</sub>O]» МЕТОДОМ НАСЫЩЕНИЯ

Галимзянова Л.Р., Гусева Е.В., Бусыгина Т.Е., Юсупова Л.М.

Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия [lgalimzyanova@list.ru](mailto:lgalimzyanova@list.ru)

Азотсодержащие гетероциклические соединения в целом и бензофуроксаны, в частности, а также координационные соединения на их основе, обладают широким спектром биологической активности, среди которых известны соединения с высоким и разнообразным фармакологическим действием, как противовоспалительным, антиоксидантным, антивирусным, антигрибковым и противоопухолевым. Одним из представителей гидроксипроизводных 1-оксобенз-[1,2-c]-2,1,3-оксадиазола является 4,6-динитро-1-оксобенз-[6,5-c]-2,1,3-оксадиазолдиол-5,7 ( $H_2DODNBF$ ), который является полидентатным



в образовании комплексных соединений карбонильной группы, т.к. в ИК-спектрах комплексов исчезает полоса поглощения свободной карбонильной группы. Участие NH-групп в образовании комплексов подтверждают ПМР-спектры. Комплексообразование сопровождается вытеснением одного протона из каждой молекулы реагента при образовании связи металл-лиганд, что установлено методами Астахова и Назаренко. Реакция комплексообразования ацетгидразидинов с никелем (II) довольно избирательна и использована для определения содержания  $10^{-1}$  –  $10^{-2}$  % никеля в медных сплавах, катализаторах.

### КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЙ РЕДОКС-РАСПАД ГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ ЦЕРИЯ(IV) С РЯДОМ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Воскресенская О.О.<sup>1</sup>, Скорик Н.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

<sup>2</sup>Томский государственный университет им. В.В. Куйбышева, Томск, Россия  
voskr@jinr.ru

Предложены обобщения классических методов исследования комплексообразования (методы D–pH, молярных отношений, изомолярных серий) для изучения кинетической и термодинамической устойчивости комплексов металлов с неустойчивой степенью окисления. Рассмотрена реализация указанных обобщений на примерах исследования состава, констант устойчивости и констант скорости внутримолекулярного редокс-распада комплексов церия(IV) с многоатомными спиртами и оксикарбоновыми кисло-тами алифатического ряда, а также их применение к изучению кинетики и механизма окисления церием органических лигандов в сульфатной среде.

Показано, что во всех исследованных в работе системах церия(IV) с многоатомными спиртами (глицерином (Glyc), ксилитом (Csyl), сорбитом (Sorb)) и оксикарбоновыми кислотами (хинной (Quin), молочной (Lact), яблочной (Malt), винной (Tart), лимонной (Citr)) в интервале pH 1.5–2.5 доминирует комплекс состава  $[\text{CeOHL}]^{3-x}$ ; в системех с Tart и Citr в интервале pH 2.5–3.2 образуются также комплексы  $[(\text{CeOH})_2\text{L}]^{6-x}$  и  $[\text{CeOHL}_2]^{3-x}$  соответственно.

Установлено, что при образовании комплекса  $[\text{CeOHL}]^{3-x}$  с L = Glyc, Csyl, Sorb, Quin, Lact, Citr высокозарядная частица  $\text{CeOH}^{3+}$  вытесняет два протона ( $x = 2$ ); для Malt и Tart  $x = 3, 4$  соответственно; при образовании  $[(\text{CeOH})_2\text{Tart}]^{6-x}$  и  $[\text{CeOHCitr}_2]^{3-x}$   $x = 4$ .

Определены величины логарифмов констант устойчивости цитратных комплексов  $[\text{CeOHCitr}]^+$  и  $[\text{CeOHCitr}_2]^-$ , составляющие  $\lg\beta_{11} = 5.30 \pm 0.30$  и  $\lg\beta_{12} = 9.98 \pm 0.30$ .

В ряду Quin, Lact, Malt, Tart с увеличением дентатности лиганда значения  $\lg\beta_{11}$  растут от  $14.93 \pm 0.15$  для хинной до  $27.83 \pm 0.23$  для винной кислот. Для  $[(\text{CeOH})_2\text{Tart}]^{2-}$  значение  $\lg\beta_{21}$  составляет  $28.63 \pm 0.29$ . Для алкоголятных комплексов церия(IV) величина  $\lg\beta_{11}$  равна  $22.41 \pm 0.05$  (Glyc),  $22.46 \pm 0.03$  (Csyl),  $22.50 \pm 0.11$  (Sorb).

Рассчитаны значения логарифмов констант скоростей внутрикислотного редокс-распада, составляющие:  $\lgk_{11} = \lgk_{12} = -2.01 \pm 0.03$  для  $[\text{CeOHCitr}]^+$  и  $[\text{CeOHCitr}_2]^-$ ;

$\lgk_{11} = -2.59 \pm 0.10$  для  $[\text{CeOHL}]^+$ , где L = Quin, Lact, Malt, Tart;  $\lgk_{11} = -3.71 \pm 0.10$  для  $[\text{CeOHL}]^+$ , где L = Glyc, Csyl, Sorb;  $\lgk_{21} = -2.63 \pm 0.06$  для  $[(\text{CeOH})_2\text{Tart}]^{2-}$  (20 °C).

Установлена обратная линейная корреляция между значениями  $\lg\beta_{11}$  и  $\lgk_{11}$  для комплексов типа  $[\text{CeOHL}]^+$  с лигандами, проявляющими дентатность, равную двум (Citr, Lact, Quin; Glyc, Csyl, Sorb), и её отсутствие для лигандов высшей дентатности (Malt, Tart) на сульфатном фоне.

Найдено уравнение начальной скорости наблюдаемого в системах редокс-процесса, устанавливающее вид функциональной зависимости скорости от равновесной концент-рации ионов водорода в растворе и свидетельствующее о том, что окисление церием исследованных органических лигандов протекает по интермедиатному механизму с образованием одного промежуточного комплекса при окислении Glyc, Csyl, Sorb, Quin, Lact, Malt и двух промежуточных комплексов, обладающих одинаковой реакци-онной способностью, при окислении церием винной и лимонной кислот.

### PREPARATION AND VISIBLE-LIGHT PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF BiNbO<sub>4</sub> AND BiTaO<sub>4</sub> BY A CITRATE METHOD

Zhai H.F., Li A.D., Yuan D.D., Kong J.Z., Wu D.

National Laboratory of Solid State Microstructures, Department of Materials Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, People's Republic of China

adli@nju.edu.cn

Environmental problem has attracted more and more attention with the industrial development. Since in 1972, the water split was discovered with TiO<sub>2</sub> catalyzer, various oxides have been investigated to pave a way to solve the energy and environment problems [1]. In these materials, titanate, niobate and tantalate are especially important due

to their excellent properties [2]. However, certain inherent problems are associated with Nb alkoxides and chlorides, including relatively high cost, great sensitivity to moisture and the residual Cl element [3].

In this work, water-soluble Nb-citrate (Nb-CA) and Ta-citrate (Ta-CA) were used as the Nb and Ta starting source, respectively, and a simple route was developed to synthesize environmentally friendly BiNbO<sub>4</sub> and BiTaO<sub>4</sub> powders. Pure triclinic  $\beta$ -BiNbO<sub>4</sub> prepared below 750 °C and above 1040 °C (denoted as Low- $\beta$  and High- $\beta$ , respectively) and pure orthorhombic  $\alpha$ -BiNbO<sub>4</sub> powders at 900 °C were successfully derived from a citrate method, while only pure  $\beta$ -BiTaO<sub>4</sub> was obtained at 850 °C by this method. The formation of  $\beta$  phase at lower temperature in both samples can be attributed the advantage of citrate method that the oxide with large reactive surface area after pyrolysis was preferred. The photocatalytic property and absorbability of BiNbO<sub>4</sub> and BiTaO<sub>4</sub> powders prepared at different temperatures was evaluated in the photochemical degradation of methyl violet (MV) under visible light. All samples have shown improved photodegradation characteristics and the BiNbO<sub>4</sub> powders prepared at 700 °C has the best photodegradation performance and absorbability which can be explained by the crystallinity, structure difference, and specific surface area.

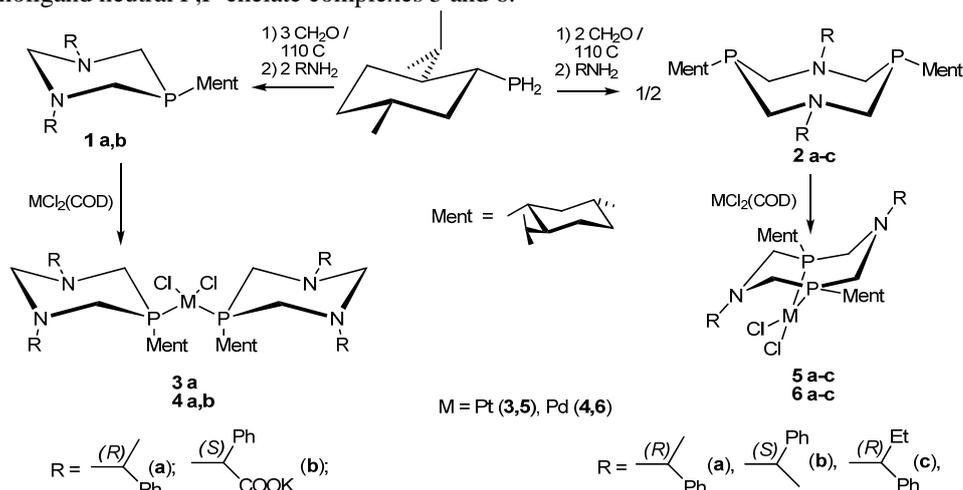
1. K. Honda, A. Fujishima. *Nature*, 1972, **238**, 37-38.
2. Z.G. Zou, J.H. Ye K. Sayama, H. Arakawa. *Nature*, 2001, **414**, 625-627.
3. J. Szanics, M. Kakihana. *Chem. Mater.*, 1999, **11**, 2760-2763.

### NEW P,N-CONTAINING HETEROCYCLIC LIGANDS WITH CHIRAL SUBSTITUENTS ON ALL HETEROATOMS AND THEIR PLATINUM(II) AND PALLADIUM(II) COMPLEXES.

A.S. Balueva<sup>a</sup>, S.N. Ignat'eva<sup>a</sup>, A.A. Karasik<sup>a</sup>, P. Lönnecke<sup>b</sup>, D.B. Krivolapov<sup>a</sup>, E. Hey-Hawkins<sup>b</sup>, O.G. Sinyashin<sup>a</sup>.  
<sup>a</sup>A. E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry of Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Kazan, Russia.

<sup>b</sup>Institut für Anorganische Chemie der Universität Leipzig, Leipzig, Germany.  
 anna@iopc.ru

The use of chiral primary *l*-menthylphosphine in a Mannich-type condensations with formaldehyde and enantiomerically pure primary  $\alpha$ -alkyl-benzylamines allowed to obtain a row of optically active 6- and 8-membered P,N-containing heterocyclic ligands (1,3-diaza-5-phosphacyclohexane (1a) and 1,5-diaza-3,7-diphosphacyclooctanes (2a-c)) with chiral groups on all heteroatoms. The condensation directions were successfully controlled by the stoichiometric ratios of reagents. The analogous condensation with potassium salt of (*S*)-phenylglycine led only to the formation of hydrophilic 1,3-diaza-5-phosphacyclohexane 1b. 1,3-Diaza-5-phosphacyclohexanes 1 acted as monodentate P-ligands to give bis-ligand neutral *cis*-complexes with platinum (II) (3) and palladium (II) dichlorides (4), whereas heterocyclic diphosphines 2 formed with these metal salts only monoligand neutral P,P-chelate complexes 5 and 6.



According to NMR studies these highly asymmetrical P-menthyl substituted complexes show the conformational exchange in solutions which is near to intermediate on the NMR time scale. These optically active transition metal complexes with several chiral centers are of interest for the design of the enantioselective catalytic systems.

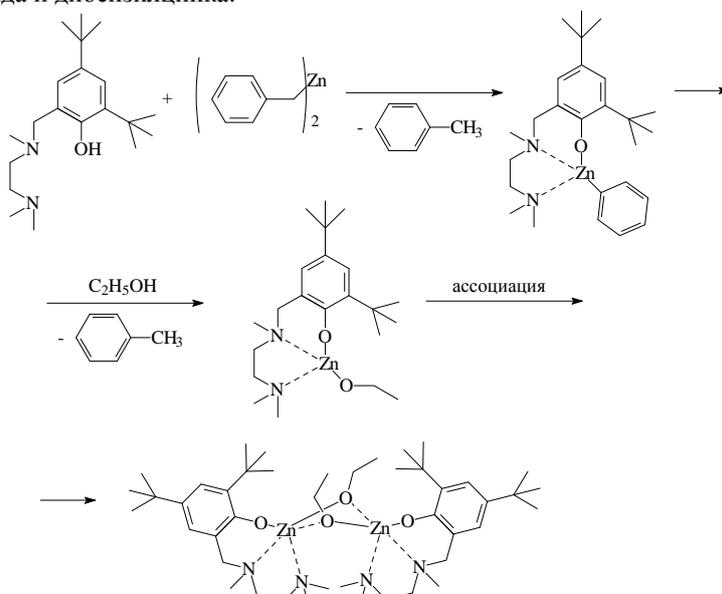
**Acknowledgment.** This work was supported by the by the DFG and the Russian Foundation for Basic Research (Grant RFBR-DFG 09-03-91338-DFG-a), Russian Federation President's Grant for the support of leading scientific schools (Grant NSh-3831.2010.3), and the Ministry of Education and Science of Russian Federation (State Contract 02.740.11.0633).

### СИНТЕЗ ДИМЕРА 2,4-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ-6-{{(2'-ДИМЕТИЛАМИНО-ЭТИЛ)МЕТИЛАМИНО}МЕТИЛ}ФЕНОЛЯТА ЭТОКСИЦИНКА

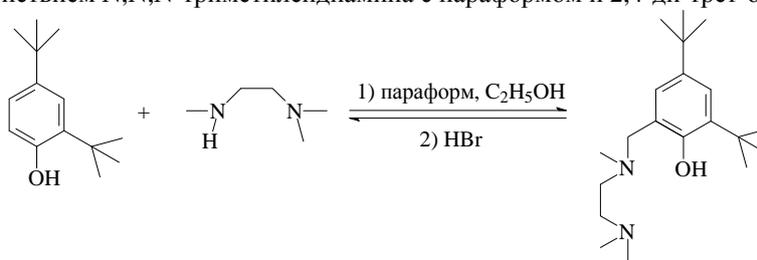
Дашкова Е.А., Егоров А.М., Матюхова С.А.

<sup>1</sup>ГОУ ВПО "Тульский государственный университет", Тула, Россия  
silver\_sun@inbox.ru

Цинкорганические и комплексные соединения цинка с органическими лигандами широко применяются в промышленности в качестве катализаторов полимеризации лактонов, лактидов и разнообразных альдегидов. Эффективный катализатор для полимеризации лактида димер 2,4-ди-трет-бутил-6-{{(2'-диметиламиноэтил)метил-амино}метил}фенолята этоксицинка получен нами взаимодействием органического лиганда и дибензилцинка:



Азотсодержащий лиганд 2,4-ди-трет-бутил-6-{{(2'-диметиламиноэтил)метил-амино}метил}фенол получили взаимодействием N,N,N-триметилендиамина с параформом и 2,4-ди-трет-бутилфенолом:



Синтез дибензилцинка проводили по реакции цинка с бензилгалогенидами в диполярных апротонных растворителях в инертной атмосфере с последующей обработкой толуолом.

Полученный в работе катализатор был успешно применен для полимеризации лактида, доказав свою эффективность. Синтезированный катализатор позволяет получать биodeградируемые полимеры с молекулярной массой 20 - 214 кг/моль, что дает возможность широко применять полилактиды в медицине.

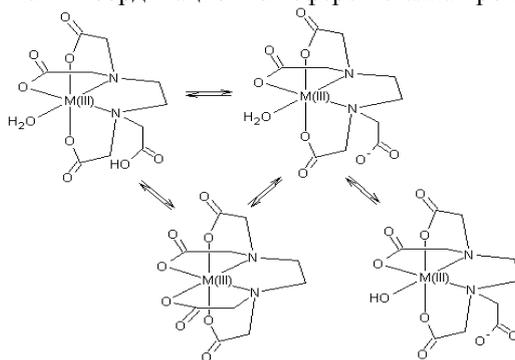
### ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЙ В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСОНАТОВ Co(III), Cr(III), Fe(III), Rh(III) МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Беззубов С.И., Киселев Ю.М.

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия  
Stani\_lav@mail.ru

На основании данных потенциометрического титрования для водных растворов комплексов Co(III), Cr(III), Fe(III) и Rh(III) с этилендиаминтетрауксусной кислотой (EDTA) предлагается схема процессов, согласно которой при увеличении pH происходит отщепление протона сначала от карбоксильной группы, не связанной с центральным атомом, а затем от воды. При этом не принимается во внимание возможность образования в растворе гексакоординированного комплекса (см. рисунок). И действительно, существование этого комплекса в смеси не может быть установлено с помощью

потенциометрии, поскольку процесс его образования рН-независим. Спектрофотометрически же он может быть зафиксирован, так как в координационной сфере металла происходят заметные изменения.



В настоящей работе при помощи электронной спектроскопии и современных математических подходов обработки данных были изучены равновесия в системах: М(III) – EDTA – вода (М = Co, Cr, Fe, Rh). В ходе работы готовили растворы комплексонов с различным рН, получали электронные спектры растворов и проводили их математическую обработку.

Поскольку оптическая плотность раствора смеси складывается из оптических плотностей всех присутствующих в смеси компонентов, экспериментальные спектры представляли следующим образом:

$$Y_{i,j} = \sum_{k=1}^r (f_{k,i} * g_{k,j}) + \delta_{i,j},$$

где  $i$  – длина волны,  $j$  – номер спектра,  $f_{k,i}$  – спектр чистого  $k$ -го компонента,  $g_{k,j}$  – доля  $k$ -го компонента в  $j$ -ом спектре,  $r$  – количество компонентов,  $Y_{i,j}$  – точка в экспериментальном спектре,  $\delta_{i,j}$  – погрешность аппроксимации. Количество компонентов определяли, применяя сингулярное разложение исходных данных. Начальное приближение для  $f$  или  $g$  находили по методу « $k$ -ближайших соседей». Уточнение вели методом наименьших квадратов. По полученным нами спектрофотометрическим данным, константы устойчивости гексакоординированного комплекса закономерно уменьшаются в ряду: Co(III), Cr(III), Fe(III), Rh(III).

*Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ №09-03-01041*

### КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА АЛКИЛПРОИЗВОДНЫХ ПОРФИРИНОВ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

Андрианов В. Г., Малкова О. В.

*Ивановский государственный химико-технологический университет*

Проведено исследование алкил- фенил- и галогенпроизводных порфиринов методом спектрофотометрического потенциометрического титрования растворами хлорной кислоты в ацетонитриле с целью получения значений констант кислотной диссоциации протонированных форм порфиринов и определения термодинамических параметров указанных процессов.

Полученные в результате исследований данные свидетельствуют о том, что процессы протонирования порфиринов могут проходить как в одну, так и в две стадии с образованием моно- и дипротонированных форм. Заместители, находящиеся в пиррольных ядрах, а также в мезо-положениях молекул порфиринов существенным образом влияют на прочность связи N-H внутрициклических атомов азота, а также на состояние планарности макрокольца, что существенным образом сказывается на значениях констант кислотной диссоциации протонированных форм порфиринов, а также на скорость реакции комплексообразования с солями металлов. Комплексообразующая способность различных порфиринов была исследована на примере реакций с ацетатом цинка в среде ацетонитрила. Рассчитывались скорости реакций координации, а также кинетические параметры образования переходного состояния. На основании полученных данных сделан вывод о том, что лимитирующей стадией процесса координации порфиринов с солями металлов в зависимости от действия имеющихся в молекуле заместителей может являться разрыв связей N-H внутрициклических атомов азота либо состояние электронной плотности на пиррольных атомах азота.

Данные по кислотно-основным и комплексообразующим свойствам исследованных в среде ацетонитрила порфиринов согласуются между собой, что свидетельствует о правильности сделанных выводов.

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ МЕДИ(II) С 25,26,27,28-ТЕТРАКИС-  
[ГИДРАЗИНОКАРБОНИЛМЕТИЛОКСИ]-2,8,14,20-ТЕТРАТИА-КАЛИКС[4]АРЕНОМ  
В ВОДНО-ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНОМ РАСТВОРЕ**

Бычкова Т.И.<sup>1</sup>, Гиматдинова Э.Н.<sup>1</sup>, Подъячев С.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

<sup>2</sup>Учреждение Российской академии наук Институт органической и физической  
химии им. А.Е.Арбузова Казанского научного центра РАН, Казань, Россия

Tamara.Bychkova@ksu.ru

Исследование процессов комплексообразования с тиокаликсаренами, функционизированными гидразидными группами, представляет значительный интерес поскольку подобные соединения могут связывать не только ионы разных металлов, но и образовывать комплексы типа «гость-хозяин» вследствие политопного характера этих соединений. В работе спектрофотометрическим и рН-метрическим методами с привлечением математического моделирования при 25°C и рН 0.1 - 4 изучены протолитические и комплексообразующие свойства тетрагидразида тетрагиакаликс[4]арена в водно-диметилсульфоксидном растворе с содержанием органической составляющей 80 об. %.

Синтез тетрагидразида осуществлялся в несколько этапов. На первом этапе по известной методике [1] взаимодействием тиакаликс[4]арена с избытком бромуксусного эфира в присутствии Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> было получено тетраэфирное производное тиакаликс[4]арена. Далее взаимодействием эфира с гидразином в среде ТГФ-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН был получен тетрагидразид с выходом 82% [2]. Предварительно в условиях эксперимента (298К) рН-метрическим титрованием с использованием компьютерного моделирования (программа SPESSP) [3] найдены необходимые для расчетов параметров равновесий комплексообразования константы диссоциации протонированных форм тетрагидразида (рK<sub>a1</sub> = 1.99, рK<sub>a2</sub> = 2.33, рK<sub>a3</sub> = 2.52, рK<sub>a4</sub> = 3.67). Максимальные доли накопления протонированных и молекулярной форм составили: 0.12 для LH<sub>4</sub><sup>4+</sup> (рН=2.39), 0.30 для LH<sub>3</sub><sup>3+</sup> (рН=2.40), 0.34 для LH<sub>2</sub><sup>2+</sup> (рН=2.48), 0.64 для LH<sup>+</sup> (рН=3.14) и 0.90 для L (рН=4.61). В водно-диметилсульфоксидном растворе при различных соотношениях металл:лиганд (1:1, 2:1, 4:1) спектрофотометрическим методом обнаружены и охарактеризованы комплексные соединения с протонированными формами состава Cu(LH<sub>3</sub>)<sup>5+</sup>, Cu(LH<sub>2</sub>)<sup>4+</sup>, Cu(LH)<sup>3+</sup>, Cu<sub>2</sub>(LH<sub>2</sub>)<sup>6+</sup> и с молекулярной формой лиганда: Cu(L)<sup>2+</sup>, Cu<sub>2</sub>L<sup>4+</sup>, Cu<sub>4</sub>L<sup>8+</sup>.

Следует отметить, что доли накопления моно-, ди- и тетрамерного комплексов с молекулярной формой лиганда велики и составляют 0.99, 0.75 и 0.96 соответственно. Доли накопления протонированных комплексов заметно ниже и составляют 0.28 для Cu(LH<sub>3</sub>)<sup>5+</sup>, 0.41 для Cu(LH<sub>2</sub>)<sup>4+</sup>, 0.23 для Cu(LH)<sup>3+</sup> и 0.13 для Cu<sub>2</sub>(LH<sub>2</sub>)<sup>6+</sup>.

В работе обсуждается строение полученных комплексных соединений.

1. P. Lhotak, V.Stastny, P.Zlatuskova, I.Stibor, V.Michlova., M.Tkadlecova, J.Navlicek, J.Sykora.

*Collect. Czech. Chem. Commun.* 2000, **65**, 757.

2. С.Н.Подъячев, С.Н.Судакова, В.В.Сякаев, Н.Е.Бурмакина, А.И.Коновалов. *ЖОрХ*, 2010, **46**, 1162-1166.

3. Ю.И.Сальников, А.Н.Глебов, Ф.В.Девятков. Полиядерные комплексы в растворах. Казань, 1989, 288 с

**АКТИВАЦИЯ РОДИЯ(III) В ЦВЕТНЫХ РЕАКЦИЯХ С ПОМОЩЬЮ АЦЕТАТ-ИОНА**

Арапова З.М.<sup>1</sup>, Дедков Ю.М.<sup>1</sup>, Казакова Т.А.<sup>3</sup>, Корсакова Н.В.<sup>2</sup>, Торопченкова Е.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Астраханский государственный университет, г. Астрахань

<sup>2</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, г. Москва

<sup>3</sup>Московский государственный областной университет

Для Rh(III) известно сравнительно мало аналитических реакций. В то же время в низших степенях окисления он обладает большей лабильностью. Поэтому известная кинетическая инертность комплексных соединений Rh(III) часто делает неудобной его лабилизацию. Восстановление комплексов Rh(III) до низших степеней окисления описано преимущественно для жестких условий. Например, в [1] Rh(III) лабилизировали действием SnCl<sub>2</sub>. Следует отметить, что при этом по мере увеличения количества введенного SnCl<sub>2</sub> наблюдается существенное маскирование цветной реакции (реагент сульфоаллтиокс). Лабилизация родия в мягких условиях остается актуальной задачей.

Мы более подробно исследовали способ лабилизации Rh(III) переводением его в карбонилхлорид Rh(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Для этого применяли нагревание в кислой среде с HCOOH или аскорбиновой кислотой или же с ДМФА. В [2,3] показана возможность лабилизации Rh(III) при взаимодействии с гетероазосоединениями. Скорость развития реакции зависит от способа приготовления ацетатных буферных смесей. Предварительное термостатирование или воздействие МВИ повышало

### Секция 3

чувствительность реакций на 30 - 60%. Во всех исследованных буферных системах, приготовленных без предварительного термостатирования или воздействия МВИ, чувствительность реакций ниже. При предварительном термостатировании буферных смесей в течение 1 и 1,5 час чувствительность реакций постепенно возрастает. При обработке буферных систем МВИ в режиме high указанный эффект достигается за 5 мин. Оптимальное содержание органической фазы в реакционной смеси при комплексообразовании Rh(III) составляет 20 – 25 %. При использовании молочной, муравьиной, аскорбиновой или уксусной кислот спектры образующихся комплексов практически совпадают. Для активирования Rh(III) в реакциях комплексообразования с реагентами группы ПАР обязательной стадией представляется образование в системе сложных эфиров с последующим комплексообразованием Rh(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, который и вступает в цветную реакцию.

Более подробно была изучена лабилизация Rh(III) в системе ацетат-ион – изо-пропанол – реагент в случае 3,5-ди-Br-ПАДАФ, 5-Br-ПААФ, ПАР, ПАН; 1,2-ТАН, 2,2-ТААН, ТААФ.

Рассматривали следующие случаи:

1). Карбонилирование Rh(III) ацетат-ионом в присутствии изопропанола; анализируемый раствор родия предварительно кипятили с изопропанолом.

2). То же самое, но без предварительного кипячения и с последующим нагреванием реакционной смеси после введения фотометрического реагента.

3). Введение аскорбиновой кислоты с целью восстановления родия(III) на первой стадии.

Было найдено, что в первых двух случаях лабилизация протекает успешно и достаточно полно. В присутствии аскорбиновой кислоты наиболее устойчивыми и дающими более воспроизводимые результаты являются пиридинные соединения. Как пиридил-, так и тиазолилазосоединения устойчивы при карбонилировании ацетат-ион – изо-пропанольной смесью.

1. Ю.М. Дедков, М.Г. Слотинцева. // *О способах активирования родия в цветных реакциях*. В сб. «Новые методы выделения и определения благородных элементов». М., ГЕОХИ АН СССР, 1975, С.97-101.

2. А.Т. Филипенко, Н.А. Дьяченко, Н.Ф. Фалендыш. // *Докл. АН УССР. Сер. Б*, 1989, № 6, С. 51-52.

3. Т.И. Шурупова, В.М. Иванов, А.И. Бусев // *Журн. аналит. химии*, 1976, Т. 31., С. 2162-2169.

### АКТИВАЦИЯ БОРА В ЦВЕТНЫХ РЕАКЦИЯХ

Казакова Т.А., Дедков Ю.М.

Московский государственный областной университет, Москва, ул. Радио д.10а  
[tanyakasakova@mail.ru](mailto:tanyakasakova@mail.ru)

Традиционные спектрофотометрические методы определения бора основаны на изменении окраски раствора при комплексообразовании ортоборной кислоты с органическими красителями [1]. Однако окраска комплексов при взаимодействии с органическими реагентами H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> развивается медленно что снижает экспрессность метода. Например для образования комплекса бора с азотином АШ требуется 18 часов.

Целью настоящей работы был поиск удобных путей активации борной кислоты в реакциях её с органическими реагентами. В качестве способа лабилизации в фотометрических реакциях мы исследовали взаимодействие её с полиолами. Способность борной кислоты образовывать с кислородсодержащими лигандами комплексные соединения известна давно. В присутствии полиолов резко возрастает кислотность H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> от pK<sub>a</sub> 9-10 самой H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> до pK<sub>a</sub> 6-7 борополиольного комплекса. Можно предположить, что активация борной кислоты может быть связана с изменением её стереохимической формы – переходом в тетраэдрическую. Поэтому мы подробнее изучили методом потенциометрического титрования взаимодействие H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> с этиленгликолем, глицерином, пентаэритритом, сорбитом, 1,2-гександиолом и 1,2-пропандиолом. Нас интересовали кислотные свойства образующихся борополиолов, отношение компонентов в комплексных соединениях, число замещаемых в ходе реакций в молекуле полиола протонов. Выяснение этих параметров важно для понимания структуры комплексов. Полученные данные показаны в таблице.

Таблица. Характеристики комплексных соединений борополиолов

Полиол	pK <sub>a</sub>		n <sup>*</sup>
	Графическая	Расчётная	
Этиленгликоль	8,4	8,5±0,3	1
1,2-Пропандиол	8,35	8,4±0,6	1
1,3-Пропандиол	9,17	9,2±0,1	-
Глицерин	6,7	6,6±0,2	1
Пентаэритрит	7,2	7,2±0,4	1
1,2-Гександиол	9,03	9,1±0,1	1
Сорбит	5,2	5,1±0,3	1

Так как кислотность комплексной кислоты зависит от строения полиолов, что показывают полученные нами данные, можно сделать вывод о диссоциации оставшейся ОН-группы полиола, а не борной кислоты. Метод дифференциального кислотно-основного титрования и расчёт констант депротонизации показали, что во всех случаях в ходе реакции отщепляется один протон.

1. Е.М. Шварц. *Комплексные соединения бора с полиоксосоединениями*, 1967, – Лат.ССР, Акад. Наук.

### ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ $\text{Cu}^{2+}$ С L-ГЛУТАМИНОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Горболетова Г.Г., Гридчин С.Н., Луценко А.А.

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

Аминокислоты являются довольно простыми и, одновременно, очень важными представителями органических лигандов, образующих комплексные соединения с ионами металлов. Аминокислоты представляют интерес, как с практической точки зрения, так и в качестве модельных соединений более сложных биосистем.

В настоящей работе проводилось исследование реакций комплексообразования L-глутамин с  $\text{Cu}^{2+}$  методом прямой калориметрии.

Были измерены тепловые эффекты смешения растворов  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  с растворами L-глутамин прямым калориметрическим методом при температуре 298.15 К в интервале значений ионной силы от 0.5 до 1.5 ( $\text{KNO}_3$ ). Соотношение металл:лиганд в калориметрических опытах составляло примерно 1:1, 1:2.5 и 1:4. Были измерены также теплоты разведения растворов  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  в растворах фонового электролита. Проведена математическая обработка экспериментальных данных с использованием программы RRSU. Рассчитаны тепловые эффекты образования комплексов  $\text{CuL}^+$  и  $\text{CuL}_2$  при фиксированных значениях ионной силы раствора. Отмечено, что для комплекса  $\text{CuL}_2$  наблюдается увеличение экзотермичности процесса комплексообразования с ростом ионной силы раствора. При возрастании концентрации фонового электролита уменьшается количество “свободных” молекул воды в растворе, что приводит к уменьшению эндотермического вклада процесса десольватации в величину  $\Delta_r H^\circ$ . Вместе с тем, тепловой эффект процесса комплексообразования частицы  $\text{CuL}^+$  практически не зависит от ионной силы раствора. Видимо, в случае образования данного комплекса затрудняется координация молекул воды во внутренней координационной сфере металла с ростом концентрации  $\text{KNO}_3$ .

Экстраполяцией на нулевую ионную силу по уравнению с одним индивидуальным параметром получены значения стандартных тепловых эффектов образования комплексов  $\text{Cu}^{2+}$  с L-глутамином в водном растворе. Стандартные тепловые эффекты образования комплекса  $\text{CuL}^+$ , определенные при различных соотношениях металл:лиганд, удовлетворительно согласуются между собой. Рассчитаны значения стандартных термодинамических характеристик процессов комплексообразования в системе  $\text{Cu}^{2+}$  – L-глутамин.

Стандартные термодинамические характеристики  
процессов образования комплексов  $\text{Cu}^{2+}$  с L-глутамином

Процесс	$\lg \beta^\circ$	$\Delta_r H^\circ$ , кДж/моль	$\Delta_r G^\circ$ , кДж/моль	$\Delta_r S^\circ$ , Дж/моль·К
$\text{Cu}^{2+} + \text{L} \rightarrow \text{CuL}^+$	$8.19 \pm 0.03$	$21.11 \pm 0.64$	$46.75 \pm 0.17$	$86.0 \pm 1.6$
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{L} \rightarrow \text{CuL}_2$	$14.86 \pm 0.07$	$50.95 \pm 0.70$	$84.82 \pm 0.40$	$113.6 \pm 1.0$

### КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ФЕРУЛОВОЙ КИСЛОТЫ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В КИСЛОЙ СРЕДЕ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТА

Белоглазова А.Л.<sup>1</sup>, Попова Н.Р., Боголицын К.Г.  
*Северный (Арктический) федеральный университет*  
bel-aleksa@yandex.ru

В процессах делигнификации и отбелки целлюлозного волокна гомогенный катализ комплексными соединениями металлов переменной валентности, а именно, полиоксометаллатами, представляет интерес благодаря эффективности этих катализаторов и их совместимости с экологически безопасными окислителями, такими, как кислород и пероксид водорода. При этом известно, что полиоксометаллаты интенсифицируют реакцию окисления лигнина, существенно не воздействуя на целлюлозное волокно [1].

С целью установления механизма и определения основных закономерностей протекания каталитического окисления лигнинных веществ проведены исследования кинетики окисления модельного соединения лигнина, феруловой кислоты, пероксидом водорода с использованием в качестве катализатора полиоксометаллата  $\text{Na}_8[\text{PMo}_7\text{V}_5\text{O}_{40}]$ . Исследовано влияние pH раствора, концентрации окисляемого вещества, окислителя, катализатора на кинетику процесса. В результате проведенных исследований установлено, что в отсутствие катализатора в кислой среде феруловая кислота пероксидом водорода не окисляется. Оптимальным значением pH проведения процесса каталитического окисления является pH 3, при котором наиболее интенсивно реализуются процессы активации окисляемого вещества при действии ионов  $\text{H}^+$  и образования активной к реокислению формы катализатора.

Результаты исследования влияния концентрации окислителя на кинетику процесса показали, что максимальное значение начальной скорости соответствует соотношению концентраций катализатора и пероксида водорода 1:20, что, вероятно, связано с образованием наиболее активных форм катализатора в данных условиях. Согласно литературным данным [2], при взаимодействии пероксида водорода с полиоксометаллатом образуются пероксоинтермедиаы (соединения, которые в своем составе могут содержать до 24 пероксогрупп), которые при дальнейшем увеличении концентрации пероксида водорода разрушаются, в результате чего скорость реакции резко падает.

Экспериментальные данные по определению частных порядков реакции по окисляемому веществу, окислителю и катализатору свидетельствуют о первых порядках реакции по основным реагирующим компонентам. Полученные данные и сравнение результатов исследований каталитического окисления феруловой кислоты в присутствии пероксида водорода и в инертной атмосфере (атмосфере аргона) позволили сделать вывод о циклическом механизме действия катализатора.

[1] Боголицын К.Г., Лунин В.В., Косяков Д.С. и др. *Физическая химия лигнина* 2010, 492.

[2] Кузнецова Л.И.; Максимова Р.И. и др. // *Известия Академии наук, серия химическая*, 1983, 4, 733-737.

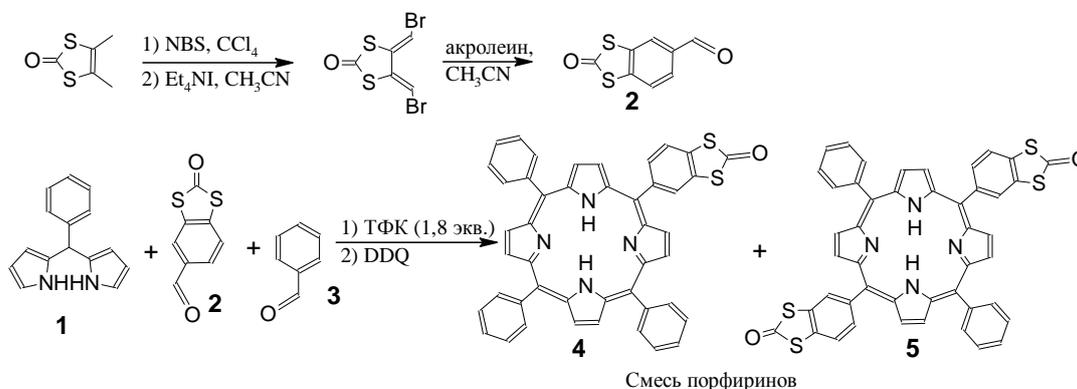
### СИНТЕЗ НОВЫХ ПОРФИРИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ 2-ОКСО-1,3-ДИТИОЛЬНЫЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ И ИХ КОМПЛЕКСОВ С МЕТАЛЛАМИ

Тихомирова К.В., Хорошутин А.В., Анисимов А.В.

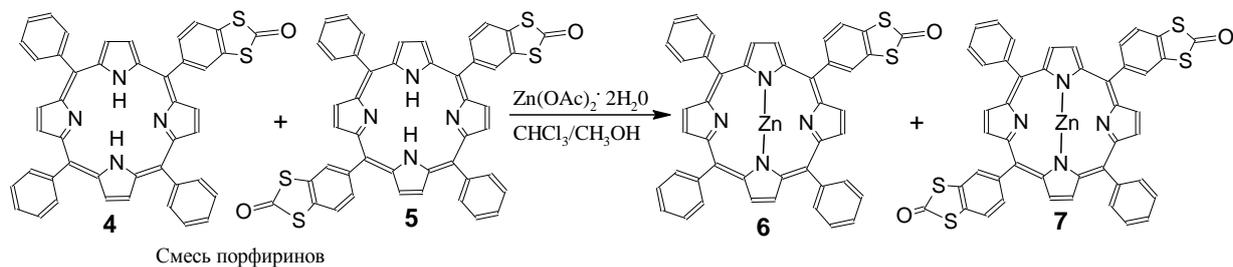
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия  
tikhomirova@petrol.chem.msu.ru

Тетрафенилпорфирины, содержащие в мезо-положении фрагмент 1,3-дитиол-2-она, представляют практический интерес как ключевые интермедиаы в синтезе тетраафульвалено- и краунэфир-замещенных порфиринов. Непосредственное сопряжение 2-оксо-1,3-дитиольного фрагмента с ароматическим кольцом увеличивает растворимость таких соединений и открывает возможности для получения порфиринов, в которых тетраафульваленовый фрагмент напрямую связан с ядром тетрафенилпорфирина.

Нами был разработан подход к получению порфиринов **4**, **5**. Было установлено, что при тщательно подобранных условиях конденсация дипиррометана **1** со смесью альдегидов **2** и **3** (1:1) и последующее окисление приводят к образованию смеси порфиринов с преимущественным содержанием тетрафенилпорфирина и моно-замещенного порфирина **4**. Для получения интермедиаа **2** была использована известная методика [1].



Нам удалось выделить из смеси моно- и дизамещенные порфирины **4** и **5** методом колоночной хроматографии. Металлирование исходной смеси порфиринов с последующим выделением продуктов позволило получить порфиринаты **6** и **7** с высоким выходом.



Моно- и дизамещенные порфирины и их комплексы с металлами были охарактеризованы методами ПМР, УФ-спектроскопии и масс-спектрометрии с лазерной десорбционной ионизацией.

1. Y. Ishikawa, T. Miyamoto, A. Yoshida, Y. Kawada. *Tetrahedron Lett.*, 1999, **40**, 8819-8822.

### ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АММИАКА С МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСАМИ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА С МЕДЬЮ И КОБАЛЬТОМ

Киселев Ю.М., Долженко В.Д., Беззубов С.И., Марьясина С.С.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

sm1024sm@gmail.com

Детектирование аммиака является актуальным вопросом эколого-медицинского мониторинга и безопасности производственных объектов. Для обнаружения аммиака применяются поглотительные методы, основанные на способности аммиака образовывать окрашенные растворы. Однако подобные методы анализа имеют ряд недостатков, таких как длительность анализа, сложность оборудования и невозможность работы в автоматическом режиме.

В настоящее время широкое применение получили полупроводниковые металлоксидные сенсоры, принцип действия которых основан на обратимом изменении электрической проводимости в присутствии молекул определяемого газа. Основным недостатком таких сенсоров является низкая селективность, нестабильность работы, высокая потребляемая мощность.

Целью нашего исследования стало изучение комплексообразования при взаимодействии аммиака с металлокомплексами тетрафенилпорфирина.

Некоторые металлопорфирины являются органическими полупроводниками, поэтому им свойственна фотопроводимость. Фотопроводимость металлопорфиринов коррелирует с образованием связей центрального атома с экстралигандами в аксиальных направлениях. Благодаря этому они могут быть использованы в качестве газочувствительных материалов в химических сенсорах. Преимуществом металлопорфиринов является легкость обратимой экстраординации, высокая химическая и термическая стабильность и доступность исходных веществ.

В качестве центральных ионов были выбраны  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  поскольку они склонны к образованию устойчивых аммиачных комплексов.

Получение комплексов аммиака с металлопорфиринами осуществляли в равновесных условиях при низких концентрациях исходных реагентов в растворах хлороформа и этилового спирта. Комплексообразование изучали спектрофотометрически и методом ЭПР.

Для комплексов  $\text{CoTPP}$  и  $\text{CuTPP}$  оценили константы присоединения молекулы аммиака. В результате взаимодействия аммиака с  $\text{CoTPP}$  и  $\text{CuTPP}$  образуются, соответственно,  $\text{CoTPP}\cdot\text{NH}_3$  и  $\text{CuTPP}\cdot 2\text{NH}_3$ .

Вывод об образовании комплекса  $\text{CoTPP}\cdot\text{NH}_3$  сделан на основе наблюдаемого батохромного сдвига ЭСП, регистрируемого при протекании реакции. Данный сдвиг свидетельствует о нарушении симметрии комплекса, вызванном выходом атома металла из плоскости макроцикла при связывании одного экстралиганда. Полученный комплекс обладает достаточной устойчивостью и может быть выделен в кристаллическом состоянии.

Для комплекса  $\text{CuTPP}\cdot 2\text{NH}_3$  в процессе реакции в ЭСП сдвигов зафиксировано не было. О протекании процесса комплексообразования свидетельствует исчезновение одной из полос на ЭСП. Процесс присоединения экстралигандов к  $\text{CuTPP}$  обратим, но выделить комплекс в твердом виде не удастся.

Работа частично поддержана РФФИ (проект 09-03-01041)

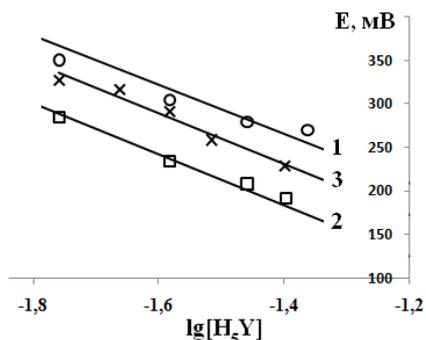
**ИЗУЧЕНИЕ ПРИРОДЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА НА ГРАНИЦЕ МАГНЕТИТ/РАСТВОР ДЛЯ СИСТЕМЫ Fe(II)-Fe(III)-ОЭДФ**

Панкратов Д.В.<sup>1</sup>, Горичев И.Г.<sup>1</sup>, Изотов<sup>2</sup> А.Д.

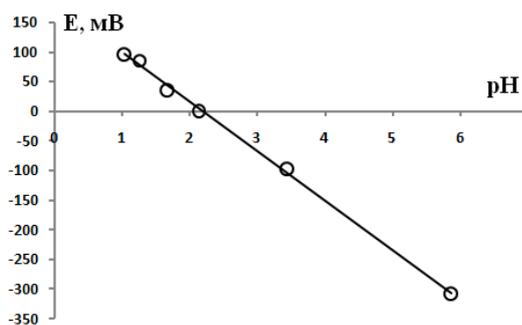
<sup>1</sup>Московский педагогический государственный университет, Москва, Россия

<sup>2</sup> Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН  
nir86@mail.ru

Экспериментально изучена природа потенциала системы Fe(III)-Fe(II)-серноокислый раствор ОЭДФ на границе магнетит/раствор. Зависимость потенциала от концентрации комплексона и pH представлены на рис. 1 и рис.2.



**Рис 1.** Зависимость потенциала системы Fe(III)-Fe(II)-серноокислый раствор ОЭДФ от концентрации комплексона на платиновом (1,2) магнетитовом (3) электродах при различных pH: 1-1; 2-2 3-0,8.

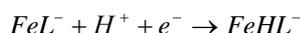


**Рис 2.** Зависимость потенциала системы Fe(III)-Fe(II)-серноокислый раствор ОЭДФ от pH на платиновом электроде.

Представляет интерес определить природу потенциалопределяющей реакции, которая соответствует следующим электрохимическим параметрам:

$$\left( \frac{\partial E}{\partial \text{pH}} \right)_{C(H_5L), \lg \frac{[Fe(III)]}{[Fe(II)]}} = -83 \quad \left( \frac{\partial E}{\partial \lg [H_5L]} \right)_{\text{pH}, \lg \frac{[Fe(III)]}{[Fe(II)]}} = -287 \quad \left( \frac{\partial E}{\partial \lg \frac{[Fe(III)]}{[Fe(II)]}} \right)_{\text{pH}, C(H_5L)} = 59$$

Сопоставляя зависимость распределения форм существования комплексона в растворе от pH с данными рис.1 и рис. 2, можно сделать вывод, что потенциалопределяющей реакцией является:



которой соответствует уравнение Нернста с учетом распределения комплексных ионов и зависимости потенциала от pH:

$$E(\text{pH}) = -0,480 + 0,059 \frac{f_{[FeL^-]}(\text{pH})}{f_{[FeHL^{2-}]}(\text{pH})} - 0,287 \text{pH}$$

где  $f_{[FeL^-]}(\text{pH})$ ,  $f_{[FeHL^{2-}]}(\text{pH})$  - зависимости форм комплексонат-ионов  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$  от pH

## СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Зайцев С.Ю.

ФГОУ ВПО «Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии им. К.И. Скрябина», Москва, Россия [szaitsev@mail.ru](mailto:szaitsev@mail.ru)

Одной из наиболее активно развивающихся областей «на стыке» коллоидной и полимерной химии, физико-органической и биологической химии, химической и биотехнологии является создание функциональных супрамолекулярных наноразмерных систем (СНС). В докладе будут рассмотрены такие СНС как монослои, пленки Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ), мембраны, липосомы и их комплексы с катионами металлов и малыми органическими молекулами. Такие системы могут служить как для моделирования биологических мембран и биохимических процессов, так и для создания новых бионаноматериалов для молекулярной электроники, биотехнологии и биомедицины. В процессе развития наших исследований различные липиды и их производные, поверхностно-активные мономеры (ПАМ) и полимеры, мембранные белки и ферменты были изучены как структурные и функциональные компоненты таких СНС [1-3]. Детально исследованы смешанные монослои липидов и ПАМ с мембранными белками: бактериородопсином и белками реакционных центров (РЦ) из различных фотосинтетических бактерий. Оптические и фотоэлектрические измерения наглядно продемонстрировали сохранение нативных свойства и специфической ориентации РЦ и бактериородопсина в этих мембранных системах на границе раздела фаз. Впервые показана возможность регуляции ориентации РЦ в монослоях с использованием специфических ПАМ. ЛБ-пленки РЦ могут быть использованы для детекции ряда биоорганических соединений до концентраций порядка  $10^{-9}$  М [2]. Отдельным направлением является изучение комплексов ферментов с синтетическими и природными полимерами. Так, активность липаз из поджелудочной железы свиньи (липаза I) и гриба *Mucor javanicus* (липаза II) изменяется в комплексах с полистиролсульфонатом натрия (ПСС) и полидиаллилдиметиламмоний хлоридом (ПАМА). Наибольшая активность липазы I наблюдалась при соотношении липаза:ПАМА=1:10 (94%). В случае ПСС максимальная активность панкреатической липазы была обнаружена при соотношениях 1:10 и 1:100 (117% и 115%, соответственно). Значительное увеличение активности липазы II (от 96% до 116%) показано в присутствии ПАМА при увеличении относительной концентрации полимера (от 1:1 до 1:100). Наибольшей активностью липазы II (152%) была при соотношении липаза:полимер 1:1. Таким образом, изменяя полимерное окружение липазы и варьируя параметры среды можно управлять липолитической активностью фермента в заданном направлении, что важно для оптимизации биохимических и биотехнологических процессов, использующих иммобилизованные ферменты [3].

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Минобрнауки (ГК 02.740.11.0270).*

1. С.Ю. Зайцев. Супрамолекулярные наноразмерные системы на границе раздела фаз: Концепции и перспективы для бионанотехнологий. М.: ЛЕНАНД, 2010, 208 с.
2. С.Ю. Зайцев. *Российские нанотехнологии*, 2009, 4 (№7-8), 6-18.
3. С.Ю. Зайцев. Супрамолекулярные системы на границе раздела фаз как модели биомембран и наноматериалы, Донецк: Норд Компьютер, 2006, 189 с.

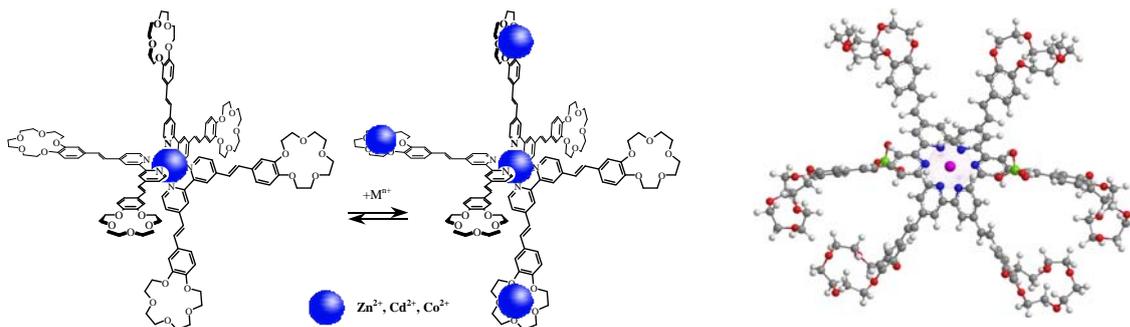
## СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ХИМИЯ ГИБРИДНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Федорова О.А.<sup>1</sup>, Федоров Ю.В.,<sup>1</sup> Шепель Н.Э.,<sup>1</sup> Гулакова Е.Н.,<sup>1</sup> Йонушаускас Г.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова,  
Москва, ул. Вавилова, д.28.*

<sup>2</sup>*Центр молекулярной оптической и радиочастотной физики I Университета Бордо, площадь Свободы,  
33405 Талансе, Бордо, Франция  
[fedorova@ineos.ac.ru](mailto:fedorova@ineos.ac.ru)*

Получение супрамолекулярных структур включает в себя процессы самоорганизации молекул-компонентов. Кроме ансамблей органических молекул, в последнее время получили развитие исследования, связанные с разработкой органо-металлических двумерных и трехмерных структур и координационных полимеров, построенных из органических и неорганических мономерных блоков. В докладе представлены результаты по изучению комплексообразования краунсодержащих моно- и бис-(стирил)бипиридинов с перхлоратами переходных и тяжелых металлов ( $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ), способных к координации с атомами азота гетероциклического остатка, и с катионами щелочно-земельных металлов, связывающихся с краун-эфирным фрагментом лигандов. Методами электронной спектроскопии определено место координации катиона, стехиометрия образующихся комплексов и рассчитаны константы их устойчивости. Исследовано влияние комплексообразования на протекание *E,Z*-фотоизомеризации лигандов, определены оптические характеристики *Z*-изомеров.



Комплексообразование по гетероциклической части лиганда сопровождается значительным тушением флуоресценции лиганда, а также уменьшением квантового выхода обратимой реакции *E,Z*-изомеризации. Дополнительная координация катионов по краун-эфирному фрагменту восстанавливает флуоресценцию и способность к фотоизомеризации. Данное исследование демонстрирует подходы к формированию гибридных металлоорганических фоточувствительных ансамблей различной структуры и состава, что представляет несомненный интерес для получения гибридных материалов, важных для технологий органической фотоники.

Работа поддержана программы РФФИ 09-03-00047 и 09-03-93116, а также государственными контрактами №02.740.11.5221 и №16.740.11.0446 Министерства образования и науки Российской Федерации.

## МОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕШЕТКИ И МЕТАЛЛОКРАУНЫ: ОТ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ САМОСБОРКИ ДО ОБРАЗОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР

Фрицкий И.О., Голеня И.А., Бойко А.Н., Мороз Ю.С.

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина ifritsky@univ.kiev.ua

В последние годы координационные соединения высокой степени ядерности, проявляющие специфическую молекулярную топологию (например, геликаты, молекулярные узлы и площади, катенаны), привлекают значительное внимание исследователей, работающих в области супрамолекулярной химии, инженерии кристаллов и молекулярного магнетизма. Одними из наиболее интересных типов упомянутых супрамолекулярных архитектур являются молекулярные решетки и металлокрауны (схема 1). В докладе рассматриваются вопросы синтеза, исследования строения и реакционной способности тетраядерных комплексов с топологией  $[2 \times 2]$  молекулярной решетки, а также пента- и гексаядерных металлокрауновых комплексов. Некоторые из синтезированных авторами соединений содержат вакантные донорные атомы, что было использовано для получения комплексов более высокой ядерности и координационных полимеров. В частности, в результате спонтанной самосборки трёх молекул тетраядерных  $[2 \times 2]$  молекулярных решеток был получен новый пропеллерообразный  $3 \times [2 \times 2]$  додекаядерный комплекс никеля(II), что является первым примером реакций, в которых молекулярные решетки выступают как конструкционные блоки. В результате реакции пентаядерного анионного 12-металлокраунового-4 комплекса меди(II) на основе малономоногидроксамовой кислоты с катионным комплексом  $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  был получен одномерный координационный полимер, состоящий из димерных декаядерных металлокрауновых агрегатов, связанных в полимерную цепочку катионами  $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  за счет образования аксиальных связей Cu-O. Также была синтезирована серия двухпалубных октаядерных комплексов, образовавшихся в результате димеризации тетраядерных фрагментов коллапсированных металлокраунов. В докладе представлены результаты спектральных и магнетохимических исследований синтезированных соединений. Молекулярные решетки и металлокрауны могут найти использование в биомиметическом катализе, а также в биоаналитической химии. В частности, лантаноидсодержащие гидроксаматные 15-металлокрауны-5 оказались эффективными флуоресцентными маркерами для определения гепарина.

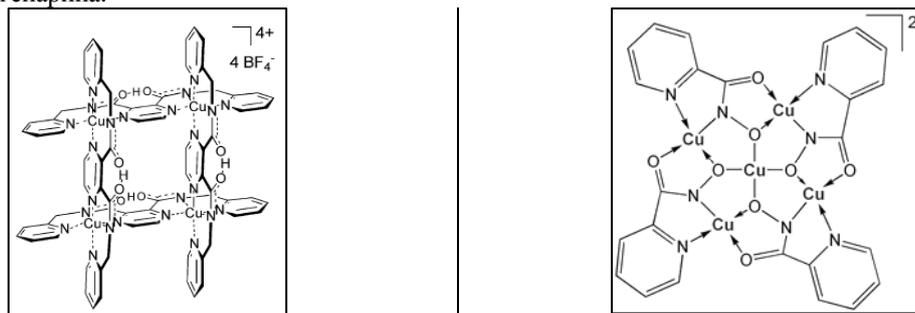


Схема 1. Примеры комплексов с топологией молекулярной решетки (слева) и металлокрауна (справа)

## СИНТЕЗ КОНЬЮГАТОВ ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ БОРА С БИОМОЛЕКУЛАМИ ДЛЯ НЕЙТРОНОЗАХВАТНОЙ ТЕРАПИИ РАКА

Брегадзе В.И., Сиваев И.Б., Семиошкин А.А.

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, Moscow, RUSSIA  
bre@ineos.ac.ru*

Наиболее перспективным направлением использования полиэдрических соединений бора в медицине является бор-нейтронозахватная терапия рака (БНЗТ). Для успешного лечения онкологических больных методом БНЗТ необходима селективная доставка борсодержащей молекулы в клетки злокачественных опухолей. Поэтому одним из путей создания новых противораковых препаратов является связывание борных молекул с различными биомолекулами, способными доставлять молекулы в опухоль [1].

Данная работа посвящена дизайну и разработке методов синтеза различных конъюгатов полиэдрических соединений бора с порфиринами, фталоцианинами, нуклеозидами, сахарами, липидами и аминокислотами. Были синтезированы конъюгаты хлоринов с бис(дикарболлид)кобальтом [2, 3]. Благодаря комбинации этих двух фрагментов в одной молекуле полученные соединения могут быть использованы для флуоресцентной диагностики злокачественных опухолей и для лечения пациентов методом БНЗТ. В качестве потенциальных препаратов для БНЗТ могут выступать также борсодержащих нуклеозиды благодаря их способности аккумулироваться в раковой опухоли [4]. Разработаны также методы синтеза различных борсодержащих липидов [5], углеводов [6], карборансодержащих кислот [7] и аминокислот [8].

*Мы благодарим наших соавторов из России, Польши и Германии, упомянутых в ссылках, за плодотворное сотрудничество и Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку (проекты № 09-03-00504, 09-03-00701, 10-03-91331 и 10-03-00698).*

1. I.B.Sivaev, V.I.Bregadze. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, 1433-1450.
2. V.I. Bregadze, A.A. Semioshkin, J.N. Laskova, M.Ya. Berzina, I.A. Lobanova, I.B. Sivaev, M.A. Grin, R.A. Titeev, D.I. Brittal, O.V. Ulybina, A.V. Chestnova, A.A. Ignatova, A.V. Feofanov, A.F. Mironov, *Appl. Organomet. Chem.*, 2009, **23**, 370-374.
3. М.А.Грин, Р.А.Титеев, Д.И.Бриттал, А.В.Честнова, А.В.Феофанов, И.А.Лобанова, И.Б.Сиваев, В.И.Брегадзе, А.Ф.Миронов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2010, 215-220.
4. A.Semioshkin, J.Laskova, B.Wojtczak, A.Andrysiak, I.Godovikov, V.Bregadze, Z.J.Lesnikowski, *J. Organomet. Chem.*, 2009, **694**, 1375.
5. A.Semioshkin, J.Laskova, O.Zhidkova, I.Godovikov, Z.Starikova, V.Bregadze, D.Gabel, *J. Organomet. Chem.*, 2010, **695**, 370.
6. Л.М.Лихошерстов, О.С.Новикова, Л.О.Кононов, А.О.Чижов, И.Б.Сиваев, В.И.Брегадзе, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2010, 2241-2245.
7. М.Yu.Stogniy, I.B.Sivaev, P.V.Petrovskii and V.I.Bregadze, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 1817.
8. И.А.Лобанова, М.Я.Берзина, И.Б.Сиваев, П.В.Петровский, В.И.Брегадзе, *Изв. АН, Сер.хим.*, 2010, 2246-51

## НОВЫЕ ДОНОРЫ NO ДЛЯ ТЕРАПИИ ОСТРОГО КОРОНАРНОГО СИНДРОМА: СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА АНИОННЫХ И КАТИОННЫХ НИТРОЗИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

Санина Н.А.<sup>1</sup>,

*<sup>1</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия  
sanina@icp.as.ru*

Исследованиями последних лет в области молекулярной кардиологии установлена центральная роль NO в регуляции сосудистого тонуса и метаболизма миокарда [1]. Недостаток NO приводит к развитию эндотелиальной дисфункции, что в свою очередь вызывает повышение тонуса коронарных сосудов, а также увеличивает агрегационную и адгезивную способность тромбоцитов. При ишемическом и реперфузионном повреждении сердца это способствует развитию синдрома «no reflow», приводящему к прогрессирующему ухудшению кровотока и в конечном итоге гибели кардиомиоцитов [2]. Наиболее распространенными лекарственными средствами при нарушениях сердечно-сосудистой системы являются органические нитраты и нитропруссид. Однако, эти препараты обладают рядом недостатков и побочных действий: i) нитратная толерантность и цианидное отравление, ii) необходимость дополнительной активации (термо-, фото- или ферментативной), что ограничивает их широкое использование в клинике. В связи с этим актуальной задачей является разработка новых перспективных доноров NO, к числу которых относятся тетранитрозильные комплексы железа, которые были впервые выделены в кристаллической форме в ИПХФ РАН [3]. Целью настоящей работы является исследование кардиотропных свойств новых анионных и катионных [2Fe-2S] нитрозилов, потенциально способных предотвращать повышение тонуса коронарных сосудов и корректировать метаболизм ишемизированного сердца для разработки прототипов оригинальных

лекарственных средств, обладающих гипотензивными свойствами и снижающих ишемические и реперфузионные повреждения миокарда. В ФГУ “РКНПК” на моделях ишемического и реперфузионного повреждения сердца крыс Wistar *in vitro* и *in vivo* показано, что нитрозильные комплексы железа с функциональными серосодержащими лигандами – тиосульфатным и пеницилламиновым, обладают кардиопротективным действием и могут быть использованы при создании оригинальных лекарственных средств для терапии острого коронарного синдрома [4,5]. Вазодилатационные свойства соединений проявляются в восстановлении коронарного потока, снижении систолического артериального давления; улучшении восстановления, метаболизма и функции сердца после ишемии и уменьшении размера инфаркта миокарда.

1. Jones S.P., Bolli R. J. Mol. Cell. Cardiol. 2006; **40**,1, 16-23;
2. Jugdutt B.I. Heart Fail. Rev. 2002; **7**, 4,391-405
3. Н.А. Санина, С.М. Алдошин, Изв. АН.Сер.хим. 2004, **11**, 2326-2345;
4. Санина Н.А. и др., Заявка на изобретение N 2010112813 от 05.04.2010.
5. Санина Н.А. и др., Заявка на изобретение N 2010112814 от 05.04.2010 .

### ПОЛИЯДЕРНЫЕ ДИТИОКАРБАМАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КАДМИЯ-ЗОЛОТА(III) И ЗОЛОТА(III): УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Родина Т.А.<sup>1</sup>, Иванов А.В.<sup>2</sup>, Лосева О.В.<sup>2</sup>, Заева А.С.<sup>2</sup>, Герасименко А.В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Амурский государственный университет, Благовещенск, Россия

<sup>2</sup>Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск, Россия

<sup>3</sup>Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

t-rodina@yandex.ru

Получено 10 новых полиядерных и гетерополиядерных соединений золота(III) и кадмия-золота(III), формирование которых происходит в результате хемосорбционного связывания  $Au^{3+}$  биядерными диалкилдитиокарбаматными комплексами кадмия состава  $[Cd_2\{S_2CNR_2\}_4]$  ( $R = C_3H_7 - I, iso-C_3H_7 - II, C_4H_9 - III, iso-C_4H_9 - IV, R_2 = (CH_2)_5 - IV, (CH_2)_6 - VI$ ) из солянокислых растворов  $H[AuCl_4]$ . Установлено, что в области малых концентраций  $Au^{3+}$  (до 1.5 мг/мл) хемосорбция сопровождается образованием гетерополиядерных комплексов кадмия-золота(III) состава  $([Au(S_2CNR_2)_2]_2[CdCl_4])_n$ ,  $([Au(S_2CN(C_3H_7)_2)_2]_2[Cd_2Cl_6])_n$  и  $([NH_2(C_4H_9)_2][Au\{S_2CN(C_4H_9)_2\}_2][CdCl_4])_n$ . Связывание из растворов больших количеств золота(III) (7.6–9.1 мг/мл) приводит к образованию комплексов состава  $([Au(S_2CNR_2)_2][AuCl_4])_n$  и  $([AuCl_2\{S_2CN(CH_2)_5\}]_n)$ .

Для установления структурной организации образующих полиядерных комплексов был использован метод РСА. В структуре гетерополиядерных комплексов кадмия-золота(III) золото присутствует в форме двух или даже трех структурно неэквивалентных комплексных катионов  $[Au(S_2CNR_2)_2]^+$ , соотносящихся как конформационные изомеры. Изомерные катионы в структурах комплексов выполняют различные функции: присутствуют в форме изолированных частиц и/или за счет относительно слабых вторичных взаимодействий невалентного типа  $Au---S$  между соседними катионами участвуют в построении полимерных цепей и биядерных катионов типа  $[Au_2(S_2CNR_2)_4]^{2+}$ . Одновременное присутствие в составе гетерополиядерных комплексов обсуждаемых образований и анионов  $[CdCl_4]^{2-}$  или  $[Cd_2Cl_6]^{2-}$  приводит к формированию сложно организованных супрамолекулярных структур различных типов.

В полиядерных комплексах золота(III)  $Au^{3+}$  входит в состав и катионов,  $[Au(S_2CNR_2)_2]^+$  и анионов,  $[AuCl_4]^-$ . При этом, оба типа комплексных ионов проявляют склонность к образованию изомерных форм. За счет относительно слабых вторичных взаимодействий  $Au---S$  и  $Au---Cl$  невалентного типа комплексные катионы  $[Au(S_2CNR_2)_2]^+$  и анионы  $[AuCl_4]^-$  участвуют в построении сложных супрамолекулярных структур комплексов, в основе которых лежат полимерные цепи и слои. Межатомные расстояния  $Au---S$  и  $Au---Cl$  равны или превышают сумму ван-дер-Ваальсовых радиусов соответствующих пар атомов, тем не менее, эти взаимодействия играют определяющую роль в структурной самоорганизации комплексов на супрамолекулярном уровне.

Для определения условий выделения сорбированного золота термические свойства полученных комплексов были исследованы методом синхронного термического анализа (СТА). Термолит гетерополиядерных комплексов кадмия-золота(III) приводит к деструкции дитиокарбаматной части и анионов  $[CdCl_4]^{2-}$  с высвобождением металлического золота. В случае полиядерных комплексов золота(III) восстановление золота происходит и по катиону и по аниону. Конечным продуктом термических превращений является тонкодисперсное металлическое золото.

**NOVEL ASSOCIATES OF 18-CROWN-6 WITH IMINO- AND HYDROXYIMINO  
PLATINUM(II AND IV) COMPLEXES.  
NON-CONVENTIONAL AND CONVENTIONAL INTERMOLECULAR INTERACTIONS**

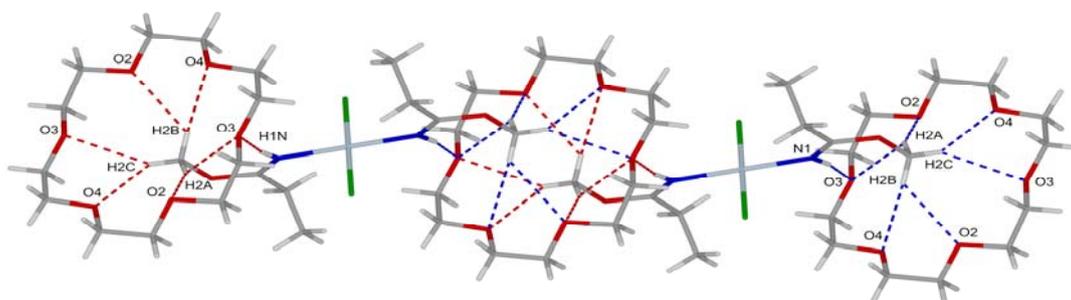
Chulkova T.G.<sup>1</sup>, Bulatov E.Yu.<sup>1</sup>, Gushchin P.V.<sup>1</sup>, Haukka M.<sup>2</sup>, Kukushkin V.Yu.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, St.Petersburg State University, St.Petersburg,  
Russian Federation; kukushkin@VK2100.spb.edu

<sup>2</sup> Department of Chemistry, University of Eastern Finland, Joensuu, Finland

Association of heteroatom containing macrocyclic compounds such as crown ethers with metal complexes provides a new approach for generation of supramolecular architecture [1]. A large amount of crown ether associates have been produced and studied by different methods [2]. Most of these species exhibit 1D array structure with the equimolar complex to crown ether stoichiometry. Supramolecular organization determined by hydrogen bonding between the oxygen atom of the crown ether and the acidic hydrogen of ligand.

In this study, a new type of 18-crown-6 associates with platinum complexes has been produced using *trans*-[PtCl<sub>n</sub>L<sub>2</sub>] (n = 2, 4; L = acetaldoxime, acetoxime, methyl propionimidate) as representative platinum complexes. The associates were characterized by X-ray crystallography, IR spectroscopy, and elemental analysis.



**Fig. 1.** *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(methyl propionimidate)<sub>2</sub>]/18-crown-6 associate packing in solid state.

The structural features of the *trans*-[PtCl<sub>n</sub>L<sub>2</sub>]/18-crown-6 associates, the nature of interactions between the ligands and 18-crown-6 molecules, structural changes in the platinum complexes and the crown ether due to their assembly into supramolecular associates will be discussed.

**Acknowledgements.** The authors are very much obliged to Russian Fund for Basic Research for grant 09-03-00065-a.

1. I. Batinic-Haberle, A.L. Crumbliss. *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 928-932.
2. H.M. Colquhoun, D.F. Lewis, J.F. Stoddart, D.J. Williams. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1983, 607-613; T.B. Vance, Jr., E.M. Holt, D.L. Varie, S.L. Holt. *Acta Crystallogr., Sect. B*, 1980, **36**, 153-155; H.M. Colquhoun, J.F. Stoddart, D.J. Williams. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1981, 849-850; H.M. Colquhoun, J.F. Stoddart, D.J. Williams. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1981, 851-852; H.M. Colquhoun, J.F. Stoddart, D.J. Williams, J.B. Wolstenholme, R. Zarzycki. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1981, **20**, 1051-1053; P.A. Cusack, B.N. Patel, P.J. Smith, D.W. Allen, I.W. Nowell. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1984, 1239-1243; I. Ando, M. Higashi, K. Ujimoto, H. Kurihara. *Inorg. Chim. Acta*, 1998, **282**, 247-251; T.G. Chulkova, P.V. Gushchin, M. Haukka, V.Yu. Kukushkin. *Inorg. Chem. Commun.*, 2010, **13**, 580-583.

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ  
ПОРФИРИН-КАЛИКС[4]ПИРРОЛЬНЫХ КОНЬЮГАТОВ**

Мамардашвили Н.Ж.

*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*

ngm@isc-ras.ru

В последнее время большое внимание уделяется синтезам порфирина-содержащих макрогетероциклов с фиксированным расположением реакционных центров в пространстве из-за их способности выступать в качестве эффективных молекулярных рецепторов под определенным типом субстрата. В данном докладе рассмотрены вопросы синтеза и исследования строения и реакционной способности, ключевых порфиринов, каликс[4]пирролов и полученных на их основе порфирина-каликс[4]пиррольных конъюгатов. На основе *мезо*-этинилпорфирина и дийод-производного каликс[4]пиррола, используя метод Соногашира, нами осуществлен синтез порфирина-каликс[4]пиррольных конъюгатов. *Мезо*-этинилпорфирин получали последовательным формилированием, йодвинилированием и дегидройодированием коммерчески доступного октаэтилпорфирина никеля. Дийод-производное

каликс[4]пиррола получали конденсацией мезо-метил-мезо-(4-йодфенилен)-дипиррометана с ацетоном в присутствии каталитических количеств трифторуксусной кислоты. Строение и реакционная способность синтезированных соединений по отношению к анионам и малым органическим молекулам различной природы исследована методами  $^1\text{H}$  ЯМР, ИК-, масс-, электронной спектроскопии и данными элементного анализа. Установлено, что конформационные изменения в макрогетероцикле вызванные комплексообразованием каликс[4]пиррольного фрагмента молекулы с анионами оказывают сильное влияние на процессы связывания порфириновыми фрагментами биспорфиринового рецептора молекул бидентатных органических субстратов различной природы.

Созданные макрогетероциклы с ковалентно-связанными каликс[4]пиррольным и порфириновыми молекулярными компонентами могут рассматриваться в качестве функциональных супрамолекулярных устройств – молекулярных переключателей. Основной переключающей стадией является переход супрамолекулы из одной устойчивой конформации (конформации, в которой макроцикл способен образовывать устойчивые комплексы с молекулами субстрата) в другую (конформацию, в которой макроцикл таких комплексов не образует). Конформация супрамолекулы и, соответственно, характеристики межпорфириновой комплексообразующей полости биспорфириноватного рецептора, определяются состоянием каликс[4]пиррольного фрагмента (находится ли он в свободном виде или в виде комплекса с ионом). Селективность и высокая чувствительность порфирин-содержащих макрогетероциклов к малоэнергетическим внешним воздействиям обеспечивает возможность управления химическими процессами, протекающими с их участием.

\* Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 10-03-90000-Бел\_а), Седьмой рамочной программы Евросоюза (Seventh Framework Programme of the European Community for Research, Technological Development and Demonstration Activities, IRSES-GA-2009-247260) и Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (гос.контракт № 02.740.11.0857).

#### КОМПЛЕКСОН(АТ)ЗАМЕЩЕННЫЙ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИН И ЕГО МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ: ОСОБЕННОСТИ ФОТОНИКИ

Ермолина Е.Г.<sup>1</sup>, Кузнецова Р.Т.<sup>1</sup>, Майер Г.В.<sup>1</sup>, Семенишин Н.Н.<sup>2</sup>, Русакова Н.В.<sup>2</sup>, Коровин Ю.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Томский государственный университет, Томск, Россия

<sup>2</sup>Физико-химический институт НАН Украины, Одесса, Украина kuznetrt@phys.tsu.ru

Молекулы тетрапиррольных соединений отличаются вариативностью структуры, высокой химической и термической стабильностью, таким набором химических и оптических характеристик, который делает их удобными для создания различных устройств оптики и молекулярной электроники, а также для использования в медицине. Применению конкретного соединения предшествует изучение спектрально-люминесцентных и физико-химических свойств молекулы. В данной работе исследуются такие свойства для свободного основания тетрафенилпорфирина (TPP), содержащего в одном из фенильных циклов заместитель-комплексон (этилендиаминтетра- (EDTA) или диэтилентриаминопентауксусную кислоту (DTPA)), а также комплексы с лантанидами Lu(III) или Gd(III) в центре макрокольца и в заместителе-комплексоне. Показано, что характер влияния металла на люминесцентные свойства производных тетрафенилпорфирина существенно зависит от положения иона: при замещении в лиганде излучательные свойства изменяются незначительно, в то время как комплексы с ионом металла в центре макрокольца отличаются высокими квантовыми выходами фосфоресценции с  $\lambda_{\text{max}}=770\text{-}780$  нм ( $\Phi_{\text{ph}}$  до 70%) [1]. Долгоживущая люминесценция многополосна: присутствуют полосы замедленной флуоресценции, фосфоресценции исходного вещества и фотопродукта, образующегося в триплетном состоянии. Спектры возбуждения фосфоресценции фотопродукта свидетельствуют об обобществлении электронной плотности пиррольных азотов макрокольца вследствие комплексообразования с электроноакцепторным агентом [2]. Зависимость соотношения интенсивности полос люминесценции от степени насыщения растворов кислородом воздуха позволяет предполагать, что комплексообразователем является кислород. Электронодонорные свойства молекул в основном и электронно-возбужденном состоянии оценены при помощи величины  $pK_a$ , характеризующей вероятность присоединения протона основанием при взаимодействии с протонодонорным растворителем. Показано, что введение свободного комплексона изменяет основность молекулы, как в основном, так и в электронно-возбужденном состояниях, в то время как введение комплексоната лантанида не влияет на величину  $pK_a$ . Для комплексонатзамещенных соединений обнаружена коротковолновая (480-520 нм) долгоживущая ( $\tau \sim 5$  мс) люминесценция, что делает эти соединения перспективными для создания электролюминесцентных устройств, излучающих в синезеленой области спектра. Для TPP с лантанид-ионом в центре макрокольца в отсутствие кислорода получена фосфоресценция при 298К.

1. Р.Т. Кузнецова, Е.Г.Ермолина, Р.М. Гадиров, Г.В. Майер, Н.Н. Семенишин, Н.В. Русакова, Ю.В. Коровин. *Химия высоких энергий*, 2010, **44**, 168-172.
2. Е.Г.Ермолина, Р. Т. Кузнецова, Р. М. Гадиров, Г. В. Майер, Н. Н. Семенишин, Н. В. Русакова, Ю. В. Коровин. *Химия высоких энергий*, 2010, **44**, 387-392.

## ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ СОЛЕЙ МАЛЕИНОВОЙ И ФТАЛЕВОЙ КИСЛОТ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ – МЕТОД СИНТЕЗА КОМПОЗИТОВ МЕТАЛЛ-ПОЛИМЕР

Юданова Л.И.<sup>1</sup>, Логвиненко В.А.<sup>1</sup>, Юданов Н.Ф.<sup>1</sup>, Рудина Н.А.<sup>2</sup>, Ищенко А.В.<sup>2</sup>, Семянников П.П.<sup>1</sup>, Шелудякова Л.А.<sup>1</sup>, Алферова Н.И.<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск, Россия judanova@niic.nsc.ru

Контролируемый термолиз солей непредельных и ароматических кислот переходных металлов использован как новый метод получения наноразмерных частиц металла (НРЧ), стабилизированных полимерной матрицей [1]. Исследование процессов термолиза солей малеиновой и фталевой кислот переходных металлов и продуктов их разложения проведено комплексом методов термического анализа, масс-спектрометрии, рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, химического анализа и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа. Термическое разложение малеатов и фталатов переходных металлов, как нормальных, так и кислых проходит в три стадии (за исключением малеатов Cu):

1. Дегидратация (заканчивается, в основном, до 150 °С).
2. Полимеризация образующихся мономеров у нормальных малеатов Co, Ni, Cu, сопровождаемая у кислых малеатов Fe, Co, Ni, Cu отщеплением половины содержащихся анионов с одновременной их полной деструкцией (основные газообразные продукты разложения: пары H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> и т. д.). Отщепление анионов фталевой кислоты сопровождается их разложением только на H<sub>2</sub>O и H<sub>4</sub>C<sub>8</sub>O<sub>3</sub>. Отмечено появление зародышей металла.
3. Разложение нормальной соли с образованием металлосодержащих композитов. На этой стадии параллельно проходит несколько процессов: декарбоксилирование соли, полимеризация органических продуктов термолиза (с образованием полимерной матрицы), и полимеризация их на поверхности металлических частиц, рост металлических зародышей с формированием металлосодержащих конгломератов.

Газообразные продукты разложения кислых малеатов практически те же самые, что и на 2<sup>-ой</sup> стадии (за исключением паров H<sub>2</sub>O и альдегидов C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>CO и CH<sub>4</sub>(CO)<sub>2</sub>). Основные газообразные продукты разложения кислых фталатов – дифенилен C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>, флуорен (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub>. Температура начала 3<sup>-ей</sup> стадии процесса разложения кислых малеатов и фталатов уменьшается в ряду этих соединений: Fe > Co > Ni > Cu.

Композиты, полученные при разложении как нормальных, так и кислых малеатов и фталатов переходных металлов состоят из двух структурных элементов: органической полимерной матрицы и вкрапленных в неё сферических конгломератов субмикронного размера, содержащих наночастицы металлов (3 – 10 нм) в полимерной оболочке. При разложении нормального и кислого малеатов Ni образуются однородные наночастицы никеля (4-5 нм), покрытые от 2 до 5 графеновых слоев.

1. Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд Наночастицы металлов в полимерах, М.: Химия, 2000. 672 с.

## СЕЛЕКТИВНАЯ ЖИДКОФАЗОВАЯ СОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПОРИСТЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРАХ

Нуждин А.Л.<sup>1</sup>, Дыбцев Д.Н.<sup>2,3</sup>, Коваленко К.А.<sup>2</sup>, Федин В.П.<sup>2</sup>, Бухтиярова Г.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup> Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>3</sup> Division of the Advanced Materials Science, POSTECH, Pohang, Republic of Korea  
anuzhdin@catalysis.ru

Кристаллические пористые координационные полимеры представляют большой интерес для использования в качестве селективных сорбентов благодаря уникальному сочетанию свойств, таких, как регулярная пористая структура, высокая удельная площадь поверхности и наличие функциональных групп. Если для получения координационного полимера используется оптически чистый органический лиганд, то каркас может проявлять энантиоселективные сорбционные свойства.

В данной работе проведено исследование сорбционных свойств мезопористого координационного полимера [Cr<sub>3</sub>O(bdc)<sub>3</sub>F(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (MIL-101) по отношению к гетероциклическим соединениям азота: индолу, хинолину и карбазолу и их алкильным производным, которые содержатся в углеводородном сырье и отравляют многие промышленные катализаторы, использующиеся в нефтепереработке и нефтехимии. Кроме того, были исследованы энантиоселективные сорбционные свойства хиральных пористых координационных полимеров [Zn<sub>2</sub>(bdc)(S-lac)(dmf)]·DMF и [Zn<sub>2</sub>(ndc)(R-man)(dmf)]·3DMF (где S-lac, R-man, bdc, ndc – дианионы (S)-молочной, (R)-миндальной, терефталевой и 2,6-нафталиндикарбоновой кислот, соответственно) по отношению к асимметрическим сульфоксидам.

В настоящее время известно значительное количество асимметрических сульфоксидов, применяемых в качестве медпрепаратов.

Было обнаружено, что координационный полимер MIL-101 демонстрирует высокую сорбционную способность по отношению к гетероциклическим соединениям азота [1], превосходящую все традиционные сорбенты, такие, как активированные угли, цеолиты, силикагели и  $\gamma$ -оксид алюминия, что обеспечивает высокоселективное извлечение соединений азота из углеводородного сырья. Показано, что  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})(\text{S-lac})(\text{dmf})] \cdot \text{DMF}$  способен к размерно- и энантиоселективной сорбции небольших по размеру сульфоксидов с энантиомерным избытком до 60% [2]. Координационный полимер  $[\text{Zn}_2(\text{ndc})(\text{R-man})(\text{dmf})] \cdot 3\text{DMF}$ , имеющий более крупные поры, способен энантиоселективно сорбировать крупные молекулы сульфоксидов [3]. Выполнены хроматографические разделения оптических изомеров сульфоксидов на колонке с хиральным координационным полимером  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})(\text{S-lac})(\text{dmf})] \cdot \text{DMF}$  [2]. Обнаружено, что соединения цинка способны катализировать селективное окисление сульфидов до сульфоксидов пероксидом водорода. Благодаря сочетанию каталитических и сорбционных свойств  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})(\text{S-lac})(\text{dmf})] \cdot \text{DMF}$  позволяет получать энантиомерно чистые сульфоксиды при окислении сульфидов пероксидом водорода на колонке с данным материалом [2].

1. A.L. Nuzhdin, K.A. Kovalenko, D.N. Dybtsev, G.A. Bukhtiyarova. *Mendeleev Commun.*, 2010, **20**, 57-58.
2. A.L.Nuzhdin, D.N.Dybtsev, K.P.Bryliakov, E.P.Talsi, V.P.Fedin. *J.Am.Chem.Soc.*, 2007, **129**, 12958-12959
3. D.N.Dybtsev, M.P.Yutkin, D.G.Samsonenko, V.P.Fedin, A.L.Nuzhdin, A.A.Bezrukov, K.P.Bryliakov, E.P. Alsi, R.V. Belosludov, H. Mizuseki, Y. Kawazoe, O.S. Subbotin, V.R. Belosludov. *Chem. Eur. J.*, 2010, **16**, 10348–10356.

### ТВЁРДОФАЗНЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГАЛОГЕНИДНЫХ КЛАСТЕРОВ РАСТВОРИТЕЛЯ В СОСТАВЕ СОЛЬВАТОВ 1,3,5-ТРИАЗАПЕНТАДИЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II)

Гущин П.В.<sup>1</sup>, Старова Г.Л.<sup>1</sup>, Кузнецов М.Л.<sup>2</sup>, Карасик А.А.<sup>3</sup>, Хаукка М.<sup>4</sup>, Кукушкин В.Ю.<sup>1,5</sup>

<sup>1</sup>Химический факультет Санкт-Петербургского государственного университета,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Технический университет Лиссабона, Лиссабон, Португалия

<sup>3</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова  
Казанского Научного центра РАН, Казань, Россия

<sup>4</sup>Университет Восточной Финляндии, Йюэнсуу, Финляндия

<sup>5</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия  
pvgushchin@gmail.com

Ранее в рамках проекта по исследованию 1,3,5-триазапентадиенов были получены катионные 1,3,5-триазапентадиеновые комплексы платины(II) с хлоридными противоионами (Схема 1) [1]. Данные соединения эффективно сокристаллизуются с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CHBr}_3$ ,  $\text{MeOH}$ ,  $\text{EtOH}$ , или  $\text{MeNO}_2$ . Полученные сольваты комплексов  $[\mathbf{1}][(\text{Cl})_2]$ – $[\mathbf{3}][(\text{Cl})_2]$  были охарактеризованы в твёрдой фазе с помощью метода РСА, и это позволило выявить водородные связи между ионом  $\text{Cl}^-$  и молекулами растворителя. Проведенное исследование по кристаллизации комплексов  $[\mathbf{1}][(\text{Cl})_2]$ – $[\mathbf{3}][(\text{Cl})_2]$  позволило также установить структурные особенности кластерных анионов растворителей с хлоридом типа  $[\text{Cl}^-(\text{solvent})_n]$  ( $n = 1, 2, 3$ ) и зафиксировать наличие димерного хлоридного кластера хлороформа  $[\text{Cl}^-(\text{CHCl}_3)_3]_2$ , формирующегося за счет галогеновой связи  $\text{Cl}^- \cdots \text{Cl}$  нового типа [2]. Кристаллографические данные для анионных комплексов метанола, этанола и нитрометана, по-видимому, могут быть полезными в сфере исследования взаимодействия алифатических спиртов и нитрометана с ионом  $\text{Cl}^-$ .

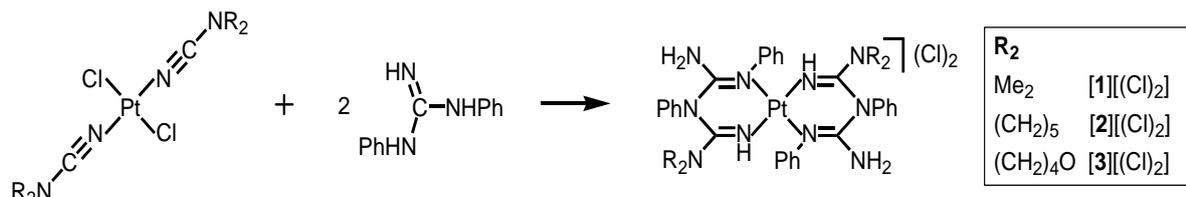


Схема 1

Полученные данные свидетельствует о том, что нами найдена простая и удобная система для исследования новых нековалентных взаимодействий с участием анионов. Работа в данном направлении вносит вклад в развитие химии распознавания анионов, а также позволяет получать важную информацию для исследования взаимодействий растворителя с растворённым веществом.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 10-03-90716-моб\_ст, 11-03-00483-а) и Правительства Санкт-Петербурга.*

1. P. V. Gushchin, M. L. Kuznetsov, M. Naukka, M.-J. Wang, A. V. Griбанov, V. Yu. Kukushkin. *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 2583–2592.
2. P. V. Gushchin, G. L. Starova, M. Naukka, M. L. Kuznetsov, I. L. Erëmenko, V. Yu. Kukushkin. *Crystal Growth Des.*, 2010, **10**, 4839–4846.

### КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЖЕЛЕЗА(III) С БИОЛОГИЧЕСКИ ВАЖНЫМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

Амиров Р.Р., Зиятдинова А.Б., Солодов А.Н., Зявкина Ю.И.  
 Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия  
 ramirov@ksu.ru

Исследование комплексообразования металлов с ароматическими кислотами позволяет моделировать природные процессы с участием более сложных молекул природного происхождения, включая, например, гуминовые кислоты, ферменты, некоторые лекарственные препараты. Биологически активные соединения с диоксибензойными фрагментами, способные прочно связывать и переносить ионы железа(III), могут выступать в качестве сидерофоров, примером которых является энтеробактин, обеспечивающий железом клетки некоторых видов бактерий. Биологическая важность диоксибензойных кислот обусловлена в частности, их способностью связывать ионы тяжелых металлов и улавливать различные радикалы. Кроме того, эти соединения могут выступать моделями активного центра железосодержащего фермента пирокатехин-3,4-диоксигеназы.

В работе представлены результаты изучения методами электронной спектроскопии и ядерной магнитной релаксации образования комплексов железа(III) с 2,3- (H<sub>3</sub>L) и 3,4-диоксибензойной кислотой (H<sub>3</sub>L') в широком диапазоне pH среды и концентраций реагентов. В кислой области в обеих системах происходит накопление монолигандных комплексов состава FeHL<sup>+</sup> и FeL', в которых происходит быстрое окисление лиганда центральным ионом. Состав, константы устойчивости и характеристики спектров поглощения комплексов удалось надежно определить спектрофотометрически с применением техники «остановленной струи» (t<sub>0</sub>=12.5 мсек), поскольку скорость образования комплексов была выше скорости окислительно-восстановительной реакции.

Впервые определен состав комплексов железа(III) с 2,3-диоксибензойной кислотой, существующих в нейтральной и щелочной области pH. Показано образование протонированных бис- и трис-лигандных комплексов (Fe(HL)<sub>2</sub><sup>-</sup>, Fe(HL)<sub>3</sub><sup>3-</sup>), обладающих высокой устойчивостью, предложена их структура.

Обнаружено существование трехядерных комплексов (Fe<sub>3</sub>L<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>(OH)L<sub>3</sub><sup>-</sup>), стабильных даже в избытке лиганда. Рассчитаны константы равновесия и устойчивости, значения коэффициентов экстинкции (ε) и коэффициенты релаксационной эффективности (КРЭ).

В системе Fe(III) с 3,4-диоксибензойной кислотой показано существование трех комплексов состава металл : лиганд 1:1, 1:2 и 1:3, для которых определены спектральные параметры (λ<sub>макс</sub>, ε<sub>λ</sub>), коэффициенты релаксационной эффективности и константы устойчивости.

По данным метода ядерной магнитной релаксации в этой системе также обнаружены полиядерные комплексы. Сделаны выводы о возможном строении комплексов железа(III) с изомерами диоксибензойной кислоты в растворах. Показано, что в растворе гомотрехядерные диоксибензоатные комплексы железа(III) в присутствии ионов кальция превращаются в гетероядерные соединения. При этом скорость релаксации возрастает до трех раз.

Полученные результаты представляют интерес для определения содержания ионов кальция методом парамагнитного зондирования.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 09-03-00437).*

## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА РЯДА ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ I ПЕРЕХОДНОГО РЯДА

Домонов Д.П., Печенюк С.И., Гостева А.Н.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия.  
domonov@chemy.kolasc.net.ru*

Поиск способов получения эффективных катализаторов и изучение их свойств составляют предмет широких теоретических и прикладных исследований. Катализаторы на основе металлов I переходного ряда (МППР) широко используются в основном органическом синтезе. В настоящее время все больший интерес привлекает получение катализаторов из соединений-предшественников (прекурсоров), в том числе двойных комплексных соединений (ДКС) [1,2]. Состав таких катализаторов строго задается стехиометрией предшественника, образующиеся продукты обладают высокой однородностью и дисперсностью. В данной работе для получения биметаллических катализаторов использовали ДКС, содержащие только МППР.

Проведено изучение каталитических свойств продуктов термического разложения в атмосфере водорода ДКС состава  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (I),  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (II),  $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (en – этилендиамин) (III),  $[\text{Co}(\text{en})_3]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  (IV),  $[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (ur – мочевины) (V),  $[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (VI),  $[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  (VII),  $[\text{Cu}(\text{pn})_2][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (VIII) и  $[\text{Cu}(\text{pn})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (IX) (pn-1,3-диаминопропан). В качестве индикаторной реакции было использовано разложение пероксида водорода на кислород и воду. В качестве эталона сравнения использован катализатор 1 масс.% Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Получены следующие константы (10<sup>4</sup>, л/с·г) скорости разложения H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при комнатной (23±2°C) температуре: I - 13.6, II - 2.5, III - 8.1, IV - 0.2, V - 1.0, VI - 0.21, VII - 7.3, VIII - 16.1, IX - 0.34, Эталон - 5.6. Комплексы были восстановлены при температурах 350, 350, 400, 500, 400, 600, 600, 300, 600, 350, соответственно.

Видно, что наиболее интересные каталитические свойства в реакции разложения H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> проявляют продукты восстановления ДКС I, III, VII и VIII. При этом продукты восстановления I и III представляют собой интерметаллид CoFe, VII – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2Co, VIII – продукт неполного восстановления состава Cu + Cu<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] + Fe(CN)<sub>3</sub>. Твердые растворы CoFe с соотношением 4:3 почти совершенно неактивны, как неактивен и образец VI - Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2Fe. По-видимому, каталитическая активность продуктов восстановления ДКС зависит не только от их состава, но и от структуры, причем наличие в ДКС большого количества кристаллизационной воды влияет на активность отрицательно.

1. С.В. Корнев, А.Б. Венедиктов и др. *Журн. структур. химии*, 2003, **44**, 58-73.
2. П.В. Снытников, К.В. Юсенко и др. *Кинетика и катализ*, 2007, **48**, 276-281.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ КОМПЛЕКСОВ АМИНОКИСЛОТ (ГЛИЦИНА, АЛАНИНА И СЕРИНА) С МЕДЬЮ

Смельцова И.Л.

*Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет, Н.Новгород, Россия.  
Irina-Smelcova@yandex.ru*

Соли тяжелых металлов при попадании в организм ингибируют многие процессы, связанные с функциями белка. Например, соли меди раздражают слизистую желудочно-кишечного тракта человека, проявляя при этом кумулятивное действие [1]. Взаимодействие аминокислот с ионами металлов изменяет характер воздействия таких комплексов на организм. Например, комплексы никеля и меди проявляют низкую токсичность и входят в состав препарата эффективного против болезней цитрусовых и риса. Термическое разрушение комплексов ведет к появлению не связанных в комплекс солей металлов и неблагоприятному воздействию ионов тяжелых металлов, попадающих в организм в составе пищевых продуктов.

Целью работы является исследование термической стабильности глицината меди(I), аланината меди(II) и серината меди(III).

Термораспад (I) – (III) проводили на установке, приведенной в работе [2]. За скоростью реакции следили по нарастанию давления летучих продуктов разложения при температуре опыта. Рост давления летучих веществ контролировали компенсационным методом, удерживая положение мембраны на нуле внешним давлением. Эффективные константы скорости реакции процесса разложения рассчитывали по уравнению реакции первого порядка. Скорость разложения (I) изучали в интервале температур 230-246°C. Температура разложения глицина 232°C. Энергия активации E<sub>A</sub> = 353±66 кДж/моль, lnk<sub>0</sub>=75,4. Комплекс (II) изучали в интервале температур 244-268°C. Температура разложения аланина 298°C. Энергия активации E<sub>A</sub> = 170 ± 30 кДж/моль, lnk<sub>0</sub>=30,9. Для комплекса (III) характерна самая низкая температура разложения (160 – 192°C). Энергия активации E<sub>A</sub> = 112±15 кДж/моль, lnk<sub>0</sub>=21,7. Температура разложения серина 228°C.

Комплекс (I) термически более устойчив, чем индивидуальный глицин. Так константа скорости разложения глицина и комплекса(I) совпадает при температурах 219°C и 238,6°C соответственно. Увеличение углеродной цепи (комплекс (II)) приводит к уменьшению термической стабильности по сравнению с аланином. Одинаковое значение константы скорости достигается у аланина при 276°C, а у комплекса(II) – 260°C. При появлении дополнительной группы OH в комплексе (III) наблюдается резкое снижение термической стабильности. У серина и комплекса (III), при температурах 211°C и 186°C соответственно, значение константы скорости равны. Анализ газообразных продуктов показал, что основные компоненты разложения (I) это углекислый газ, вода, аммиак, а также следы метиламина и метана. Продукты разложения для комплекса (II) дополнительно этиламин, а для комплекса (III) – азометан. Анализ газовой фазы проводили на масс-спектрометре МИ1202. Идентификация компонентов производилась путем сравнения их масс-спектров с масс-спектрами электронной библиотеки NIST.

1. Я.М. Грушко, Ядовитые металлы и их неорганические соединения в промышленных и сточных водах. – Москва «Медицина», 1972. – 175 с.
2. Яблоков В.А., Смельцова И.Л., Зеляев И.А., С.В. Митрофанова С.В. *ЖОХ*, т.79(141),вып8, 1344-1346.

### НОВЫЙ ПОДХОД К СНИЖЕНИЮ ПРООКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ТОКСИЧНЫХ ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ «АНТИОКСИДЛИТЕЛЬНЫХ ЛОВУШЕК»

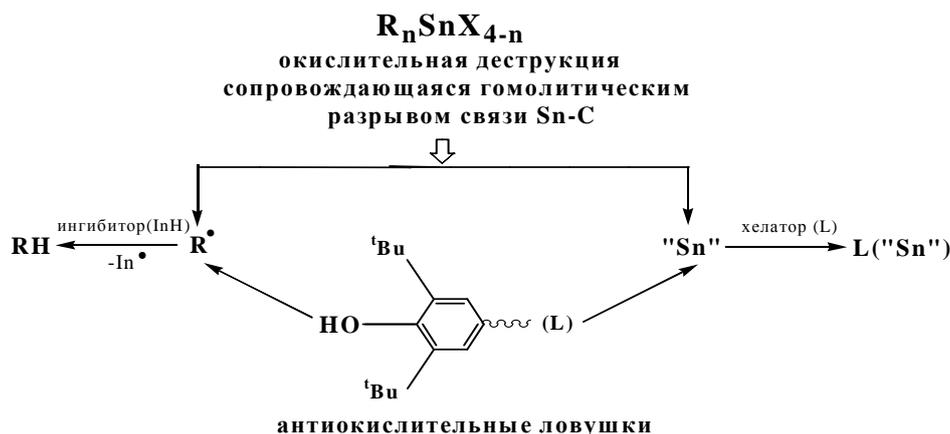
Грачева Ю.А., Милаева Е.Р.

Московский Государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Ленинские горы 1-3, Москва, Россия  
[jullina74@mail.ru](mailto:jullina74@mail.ru)

Проявление оловоорганическими соединениями  $R_nSnX_{4-n}$  и их комплексами с O, N, S – донорными лигандами прооксидантной активности за счет вовлечения в радикальные реакции и реакции генерирования активных радикалов  $R^\bullet$  предполагает использование ингибиторов радикальных процессов для снижения прооксидантного эффекта  $R_nSnX_{4-n}$ .

В качестве таких ингибиторов могут выступать 2,6-диалкилфенолы – биомиметики природного липофильного антиоксиданта –  $\alpha$ -токоферола (витамина E). С другой стороны, для снижения токсичного действия неорганических соединений тяжелых металлов, в частности, Sn применяются хелаторы.

В настоящей работе предложен новый подход, заключающийся в использовании полифункциональных (дитопных) органических соединений, в состав молекул которых входят как хелатирующие фрагменты (L), так и антиоксидантные группы ингибитора 2,6-ди-*трет*-бутилфенола (InH).



Изучена активность порфирина с 2,6-ди-*трет*-бутилфенольными фрагментами [1], а также ряд замещенных 2,6-ди-*трет*-бутилфенолов содержащих фосфонатные группы [2]. Для таких соединений (InH)~(L) в работе использовано условное название «антиоксидлительные ловушки».

[1] E.R.Milaeva, V.Yu.Tyurin, D.B.Shpakovsky, O.A.Gerasimova, J.Zhang, Y.A.Gracheva, *Heteroatom Chem.*, 2006, **17**, 475

[2] В.Ю.Тюрин, Ю.А.Грачева, Е.Р.Милаева, А.А.Прищенко, М.В.Ливанцов, О.П.Новикова, Л.И.Ливанцова, М.П.Бубнов, К.А.Кожанов, В.К.Черкасов. *Изв. АН, Сер. хим.*, 2007, **4**, 744-750.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (09-03-00090).

## СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ КРАУНСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ 4-СТИРИЛПИРИДИНА С ОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ

Гулакова Е.Н.<sup>1</sup>, Лобазова И.Е.<sup>1</sup>, Черникова Е.Ю.<sup>1</sup>, Федоров Ю.В.<sup>1</sup>, Салтиел Дж.<sup>2</sup>, Кузьмина Л.Г.<sup>3</sup>, Федорова О.А.<sup>1</sup>

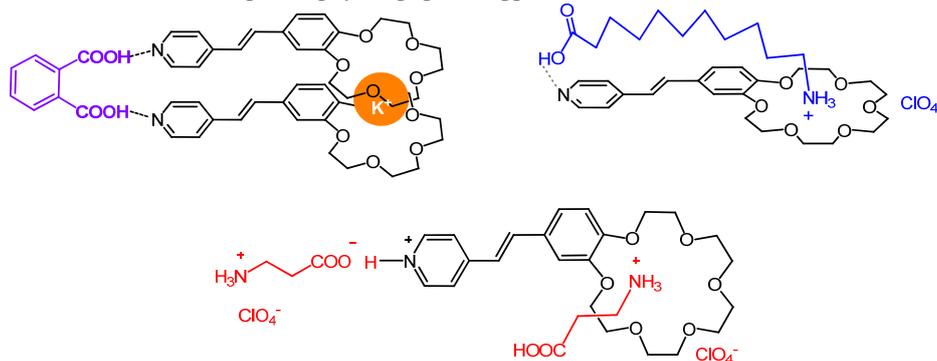
<sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Россия

<sup>2</sup>Факультет химии и биохимии, Государственный университет Флориды, США (Florida State University, USA)

<sup>3</sup>Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Россия gulakova@ineos.ac.ru

Создание супрамолекулярных ансамблей органических молекул является одним из современных направлений исследований физической органической химии, которые имеют как фундаментальный, так и прикладной аспекты. Понимание законов, определяющих зависимость проявляемых свойств от архитектуры супрамолекулярного ансамбля, может позволить получить новые системы и материалы с использованием современных супрамолекулярных подходов.

В настоящей работе исследованы свойства 4-стирилпиридина, содержащего фрагмент 15(18)-краун-5(6)-эфиров или аза-18-краун-6-соединения. Так, методами УФ-, ЯМР-спектроскопии, масс-спектроскопии ИЭР и рентгеноструктурного анализа продемонстрирована возможность самоорганизации 15-краун-5-содержащего 4-стирилпиридина, фталевой кислоты и катионов калия в единую супрамолекулярную систему с участием двух центров связывания лиганда: краун-эфира и гетероциклического остатка, причем, присутствие катионов калия оказывает существенное влияние на устойчивость и состав образующихся комплексов. В образовании ансамбля участвуют два типа нековалентных взаимодействия: водородные связи между гетероциклическим остатком и карбоновой кислотой, а также координационные взаимодействия между катионом калия и атомами кислорода краун-эфирного фрагмента.



Также изучено дитопное комплексообразование 18-краун-6-содержащих производных 4-стирилпиридина с протоном, аминокислотами, различающимися длиной алкильной цепочки, а также перхлоратом аммония. Показано, что с использованием двух координационных центров лигандов можно добиться образования супрамолекулярных ансамблей определенной структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 09-03-00283 и № 10-03-93105).

## ФОТОПЕРЕКЛЮЧАЕМЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАШИНЫ НА ОСНОВЕ КУКУРБИТ[7]УРИЛА И СТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

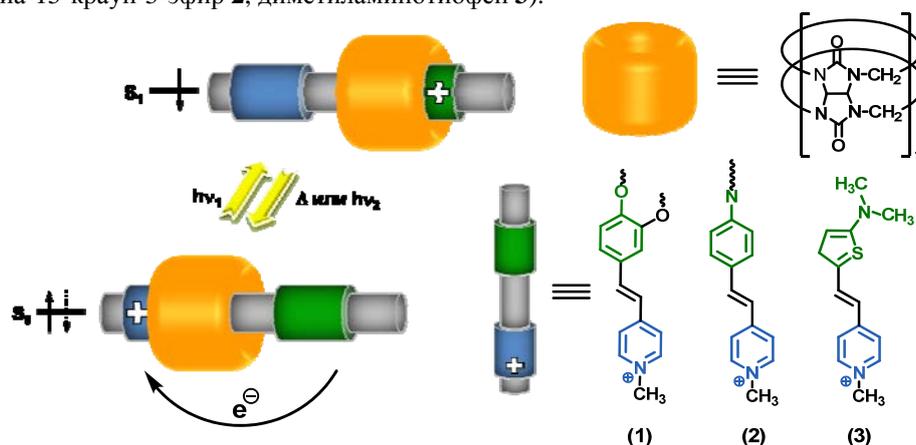
Черникова Е.Ю.<sup>1</sup>, Федоров Ю.В.<sup>1</sup>, Федорова О.А.<sup>1</sup>, Перегудов А.С.<sup>1</sup>, Бердникова Д.В.<sup>1</sup>, Йонушаускас Г.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Центр оптической молекулярной и радиочастотной физики Университета Бордо I, Франция chernikova@ineos.ac.ru

В настоящее время существует огромный интерес к созданию искусственных молекулярных машин как основы для развития молекулярных компьютеров, а также устройств, моделирующих различные функции биологических систем. Молекулярные машины это особый вид связанных между собой молекулярных компонентов, которые могут менять свое положение друг относительно друга в результате какого-либо внешнего воздействия. В данной работе представлен пример челночного движения кукурбит[7]урилла (CB[7]) в комплексе со стироловыми красителями в результате поглощения света.

В качестве модельных соединений в работе были использованы стироловые красители **1-3**, содержащие одинаковые акцепторные части (метилпиридиний) и разные донорные (бензо-15-краун-5-эфир **1**, фенилазидитиа-15-краун-5-эфир **2**, диметиламинотиофен **3**).



Для представленных красителей, а также их комплексов с кукурбит[7]урилом были изучены фотофизические свойства, определены основные пути дезактивации возбужденного состояния. Структура образующихся комплексов состава 1:1 доказана совокупностью методов 1D и 2D спектроскопии ЯМР. Проведенные исследования с использованием время-разрешенной абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии показали, что поглощение света комплексами (L)•CB[7] (где L=**1-3**) вызывает движение СВ[7] относительно молекул красителей за счет переноса заряда в молекулах красителей при фотовозбуждении. Обратное перемещение СВ[7] происходит самопроизвольно после перехода молекул красителей в основное состояние. Установлено, что, варьируя донорные фрагменты в стироловых красителях, можно изменять относительную скорость движения СВ[7] в комплексах с красителями.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 09-03-00241-а и Государственных контрактов №№ 02.740.11.5221 и 16.740.11.0446 Министерства образования и науки Российской Федерации.

## ОПТИЧЕСКИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СЕНСОРЫ И ФОТОУПРАВЛЯЕМЫЕ ИОНОФОРЫ НА ОСНОВЕ КРАУН-ЭФИРОВ

Ушаков Е.Н.<sup>1</sup>, Алфимов М.В.<sup>2</sup>, Громов С.П.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

<sup>2</sup>Центр фотохимии Российской академии наук, Москва, Россия

en-ushakov@mail.ru

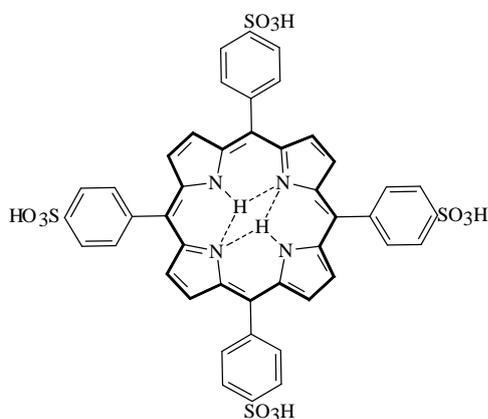
В настоящее время значительное внимание уделяется дизайну и физико-химическим исследованиям полифункциональных макроциклических соединений и супрамолекулярных систем на их основе, которые могут действовать как хемосенсоры, молекулярные переключатели, управляемые молекулярные устройства и машины. Значительный интерес вызывают хромогенные и люминогенные краун-соединения, способные существенно изменять свои фотофизические свойства при селективном связывании субстрата. Ожидается, что они найдут применение в компактных устройствах для колориметрического или люминесцентного определения катионов щелочных, щелочноземельных, тяжелых и переходных металлов, а также некоторых органических ионов. Оптические методы детектирования с помощью молекулярных сенсоров имеют существенные преимущества перед применяющимися в настоящее время аналитическими методами определения катионов. Большую актуальность приобрели работы по изучению свойств краун-соединений, способных под воздействием света подвергаться обратимым структурным изменениям, влияющим на селективность и эффективность связывания субстрата. Возможные сферы применения таких соединений включают фотоуправляемый ионный транспорт, фоторегулируемое разделение ионов, дизайн фотопереключаемых молекулярных устройств и машин, создание новых ионопроводящих светочувствительных материалов. Предполагается обсудить основные концепции дизайна оптических молекулярных сенсоров (колориметрических и люминесцентных индикаторов) и фотоуправляемых ионофоров на основе краун-эфиров. В качестве примеров будут представлены оригинальные разработки авторов.

Работа поддержана Российской академией наук и Российским фондом фундаментальных исследований.

рН-УПРАВЛЯЕМАЯ САМОСБОРКА ПОРФИРИНОВЫХ НАНОТРУБОК НА ОСНОВЕ  
5,10,15,20-ТЕТРАКИС(4-СУЛЬФОФЕНИЛ)ПОРФИНА

Шейнин В.Б.<sup>1</sup>, Койфман О.И.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия  
vbs@isc-ras.ru



$H_2P(PhSO_3H)_4$

Порфириновая платформа  $H_2P$  является рН-зависимым анион-молекулярным рецептором-хромофором. При протонировании двух иминных атомов азота, расположенных в координационной полости плоской  $H_2P$ , она переходит в конформацию упругого 1,3-альтетрната  $H_4P^{++}$ , который способен связывать анион-молекулярный субстрат  $B$  в однородные  $(B)_2 \cdot H_4P^{++}$  и смешанные комплексы  $(B)(B') \cdot H_4P^{++}$ . Механизм нековалентного связывания анионов и полярных молекул-акцепторов ВС рецептором  $H_4P^{++}$  включает три составляющие: 1 – кулоновское взаимодействие, с двойным положительным зарядом, распределенным в тороидальном ароматическом контуре сопряжения  $H_4P^{++}$ ; 2 – водородное связывание, с двумя парами сходящихся NH-групп ДВС; 3 – геометрическую предорганизацию 1,3 – альтерната, в котором с противоположных сторон от исходной плоскости порфириновой платформы формируются два

сайта, каждый из которых способен связывать одну единицу субстрата [1]. В кислом водном растворе образуется аквакомплекс цвистерриона  $(H_2O)_2 \cdot H_4P^{++}(PhSO_3^-)_4$  ( $pK_{b1}=4.85 \pm 0.03$ ;  $pK_{b2}=4.71 \pm 0.03$ , спектропотенциометрия), молекулы которого представляют собой супрамолекулярные тектоны для самособирающихся J-агрегатов  $(H_2O)_2 \cdot \{H_4P^{++}(PhSO_3^-)_4\}_n$ , организованных по типу кирпичной кладки: "голова" -  $H_4P^{++}$  к "хвосту" -  $PhSO_3^-$ . Ионная самосборка J-агрегатов происходит в результате замещения молекул воды в исходных аквакомплексах  $(H_2O)_2 \cdot H_4P^{++}(PhSO_3^-)_4$  периферийными сульфонатными группами других цвистеррионов. Замещение первой молекулы воды приводит к ослаблению связи со второй и тем самым инициирует дальнейший рост цепи. В зависимости от внешних условий рост цепи приводит к формированию супрамолекулярной полимерной спирали и образованию органических кристаллов в виде нанотрубок ( $l \sim 1$  мкм,  $d \sim 20$  нм [2]), устланных сульфогруппами.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 09-03-97530-р\_центр\_а и Программы фундаментальных исследований ОХИМ РАН «Химия и физико-химия супрамолекулярных систем и атомных кластеров»

1. V.B. Sheinin, E.L. Ratkova, N.Zh. Mamardashvili. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2008, **12**, 1211-1219.
2. S. M. Vlaming et al. *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 2273-2283.

## РЕДОКС РЕАКЦИИ КОБАЛАМИНОВ: НОВЫЕ ДАННЫЕ

Макаров С.В., Сальников Д.С.

НИИ макрогетероциклов Ивановского государственного химико-технологического университета, Иваново, Россия makarov@isuct.ru

В докладе представлен обзор результатов исследований кинетики редокс реакций кобаламинов и кобинамида, полученных в последние годы. Обсуждается кинетика реакций гидроксокобаламина, цианокобаламина и кобинамида с дитионитом, гидроксиметансульфинатом, сульфитом, глюкозой, диоксидом тиомочевины и продуктом его распада – сульфоксилатом, а также восстановленных форм кобаламинов и кобинамида с нитритом в водных растворах. Установлено, что диоксид тиомочевины и сульфоксилат могут использоваться для получения сверхвосстановленных кобаламинов и кобинамида – комплексов Co(I). Определены кинетические и активационные параметры отдельных стадий редокс процесса. Впервые показано, что кобаламин Co(II) образует устойчивый шестикоординационный комплекс с анион-радикалом  $SO_2^-$ , возникающим в водном растворе дитионита натрия, а также при окислении сульфоксилата  $SO_2^{2-}$ . Установлено, что восстановление цианокобаламина гидроксиметансульфинатом протекает через стадию отщепления диметилбензимидазола, а в случае гидроксокобаламина – через образование аквакобаламина (рН 6-12).

Впервые подробно исследована кинетика взаимодействия четырехкоординационного кобаламина Co(I) с нитритом. На основании полученных экспериментальных данных предложены схемы восстановления кобаламинов и кобинамида и окисления их восстановленных форм нитритом.

Авторы благодарят Федеральное агентство по науке и инновациям Российской Федерации (грант 02.740.11.0106) за финансовую поддержку. Часть работы выполнена в соответствии с научной программой гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых (МК-2618/2010/3)

### COMPOSITES OF INTERCALATED CHALCOGENIDES MPS<sub>3</sub>

E. Spodine<sup>1,2</sup>, P. Valencia<sup>2,3</sup>, J. Manzur<sup>2,3</sup>, V. Paredes<sup>2,4</sup>, R. Kniep<sup>5</sup>, W. Schnelle<sup>5</sup>,  
R. Cardoso-Gil<sup>5</sup>, D. Venegas-Yazigi<sup>2,6</sup>

1. Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, U. de Chile, Santiago, Chile.

2. CEDENNA, Santiago, Chile.

3. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, U. de Chile, Santiago, Chile.

4. Departamento de Química, Universidad Tecnológica Metropolitana, Santiago, Chile.

5. MaxPlanck Institut fur Chemische Physik fur fester Stoffe, Dresden, Germany.

6. Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile (USACH), Santiago, Chile.

espodine@uchile.cl

Transition metal thiophosphates, MPS<sub>3</sub>, have a layered structure made up of two-dimensional arrays of P<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>2-</sup> bridging ligands coordinating the M(II) cations. The array is held by van der Waals interactions and therefore, many molecules and ions are easily inserted into the interlamellar space to form intercalation compounds[1]. Thus, this layered structure permits the intercalation of many different species, such as inorganic, organic, cationic metal complexes and organometallic cationic species leading to composites showing a variety of interesting properties such as electrical, magnetic, nonlinear optical and photomagnetic properties and even multifunctional properties [2,3]. Especially, the observed magnetic change from antiferromagnetism present in the MnPS<sub>3</sub> phase to ferrimagnetism in some of the intercalates, is seldom observed among the other similar layered inorganic solids in the intercalation chemistry. This change arises from the unique ion-exchange intercalation process. However, this direct cation exchange reaction often fails when the size of the guest species is over a critical value. Bulky species can be intercalated into MnPS<sub>3</sub> in two steps. the insertion of small cations such as alkali metal ions or tetramethylammonium, and then exchange of small cations of the pre-intercalate with the bulky species. Besides, the cadmium thiophosphate CdPS<sub>3</sub> also allows the intercalation of voluminous guests through a cationic transfer processes followed by a cationic exchange.

This work presents the study of the structural and property changes due to the intercalation of [MnL]<sup>+</sup> in the CdPS<sub>3</sub> and MnPS<sub>3</sub> phases (LH<sub>2</sub>: macrocyclic ligand obtained by the template condensation of 2-hydroxy-5-methyl-1,3-benzene-dicarbaldehyde and 1,2-diaminobenzene). Magnetic properties of the obtained composite materials are presented and discussed.

#### References

[1] A. Leautic, E. Riviere, R. Clement, E. Manora, I. Mitov, *J. Phys. Chem.* 1999, **103**, 4833–4838.

[2] X. Zhang, X. Su, X. Chen, J. Qin, M. Inokuchi, *Microporous and Mesoporous Materials* 2008, **108**, 95–102

[3] P.G. Lacroix, R. Clement, K. Nakatani, J. Zyss, I. Ledoux, *Science* 1994, **263**, 558- 560.

*Acknowledgements:* The authors thank FONDECYT project 1080318 and Financiamiento Basal project FB 0807. The International Collaborative Program DFG/CONICYT is also acknowledged

### МОНОКАТЕХОЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ОЛОВА(IV) В РАДИКАЛЬНОЙ ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Ваганова Л.Б.<sup>1</sup>, Малеева А.В.<sup>2</sup>, Пискунов А.В.<sup>2</sup>, Гришин Д.Ф.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета им. Н.И.Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

<sup>2</sup>Институт металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия  
vaganova@ichem.unn.ru

Комплексы непереходных элементов с редокс-активными лигандами являются не только перспективными реагентами для фиксации радикалов различного строения с последующей идентификацией продуктов методом ЭПР [1], но и могут быть использованы в качестве регуляторов роста полимерной цепи [2].

При этом на возможность осуществления контролируемой полимеризации оказывает влияние как природа мономера, так и строение используемого металлокомплекса.

Установлено, что комплексы олова(IV) на основе 3,6-ди-*трет*-бутил-пирокатехина различного состава (3,6-CatSnCl<sub>2</sub>·2ТГФ, 3,6-CatSnEt<sub>2</sub>·ТГФ и 3,6-CatSnPh<sub>2</sub>·ТГФ) оказывают специфическое воздействие на закономерности гомополимеризации ММА и СТ. Так, введение в систему каждого из указанных соединений в интервале 70-90°C обеспечивает линейный рост среднечисленной ММ полиСТ с конверсией, при этом несколько снижаются коэффициенты полидисперсности полиСТ по сравнению с обычной радикальной полимеризацией. На основе макроинициаторов, полученных в присутствии 3,6-CatSnPh<sub>2</sub>·ТГФ, проведены постполимеризация СТ и синтез блок-сополимеров СТ с ММА. Аналогичное воздействие при полимеризации ММА оказывает только 3,6-CatSnCl<sub>2</sub>·2ТГФ. Комплексы 3,6-CatSnEt<sub>2</sub>·ТГФ и 3,6-CatSnPh<sub>2</sub>·ТГФ не оказывают влияния на кинетику полимеризации ММА и молекулярно-массовые характеристики синтезированного полиММА.

Формально используемые соединения олова(IV) можно рассматривать как аналоги кислот Льюиса, однако в данных условиях константы сополимеризации СТ и ММА практически не изменяются и остаются в пределах  $r_{СТ} = 0.52-0.58$ ,  $r_{ММА} = 0.46-0.56$ . Вне зависимости от того, как влияет комплекс на гомополимеризацию мономеров, при их сополимеризации в различных мольных соотношениях введение монокатехолатов олова приводит к снятию гель-эффекта и линейному возрастанию среднечисленных ММ сополимеров с увеличением конверсии. При этом составы сополимеров, получаемых с участием металлокомплексов, не отличаются от сополимеров, синтезируемых только в присутствии радикального инициатора.

Методом ЭПР подтверждено образование в полимеризационной системе *o*-семихиноновых производных олова(IV), что свидетельствует об участии катехолатных комплексов в стадии роста цепи как при гомополимеризации СТ и ММА, так и при их сополимеризации.

[1] А.В. Ладю, А.В. Пискунов, Г.К. Фукин, В.К. Черкасов, Г.А. Абакумов, *Коорд. хим.*, 2006, **32**, С.181-187.

[2] Л.Б.Ваганова, Е.В.Колякина, А.В.Ладю, А.В.Пискунов, Д.Ф.Гришин, *Высокомолек. соед.*, 2009, **51**, С.530-536.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России».*

#### ВЛИЯНИЕ ТЕМПЛАТОВ НА СТРУКТУРУ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Есерепова И.А.<sup>1</sup>, Агафонов А.В.<sup>2</sup>, Виноградов В.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000, г.Иваново, просп. Ф.Энгельса, д.7, Россия

<sup>2</sup> Институт химии растворов РАН, 153045 г.Иваново, ул. Академическая д.1, Россия  
[xtmism@mail.ru](mailto:xtmism@mail.ru)

Создание организованного мезоструктурированного материала на основе оксида алюминия позволит решить ряд проблем в различных областях промышленности, например нефтепереработки, очистки газов, создании композиционных материалов и др.

В последнее время наблюдается тенденция к разработке поликомпонентных композиций посредством образования супрамолекулярных систем, содержащих функциональные полимеры (полиэлектролиты) и поверхностно-активные вещества (ПАВ) различного строения. Регулирование пористой структуры осуществляется за счет самосборки наночастиц неорганического оксида и органического темплата. Данный процесс основан на постадийном проведении золь-гель синтеза в присутствии координационно-активного темплата, включающем на первой стадии формирование в растворе мезофаз координационно-активных темплатов с последующим их комплексобразованием с введенными в раствор каталитически активными ионами и формирование первого каталитического слоя, а затем, последующее введение прекурсора основного каталитически активного материала.

В качестве методов исследования использовались метод инфракрасной спектроскопии, рентгенофазового анализа в широком диапазоне, малоугловой дифракции, а также низкотемпературной адсорбции/десорбции азота.

По результатам малоуглового рентгенофазового анализа показано, что, после прокаливании интенсивность максимумов резко усиливается и происходит смещение рефлексов в область  $2\theta$  1-1,5°, связанное с увеличением размера поры.

По результатам рентгенофазового анализа показано, что, после прокаливания водных образцов происходит переход от фазы бемита в кристаллическую фазу  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Для идентификации присутствия соответствующих связей в образцах нами был выбран метод ИК спектроскопии.

Методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота произведены измерения удельной площади поверхности по методу ВЕТ и распределения пор по размерам по ВЖН модели, учитывающей десорбционную ветвь изотермы.

В зависимости от вида введенного темплата менялся профиль петли гистерезиса, соответственно свойства полученных материалов будут различны. Образцы, приготовленные по темплатному механизму, обладают узким распределением пор по размерам.

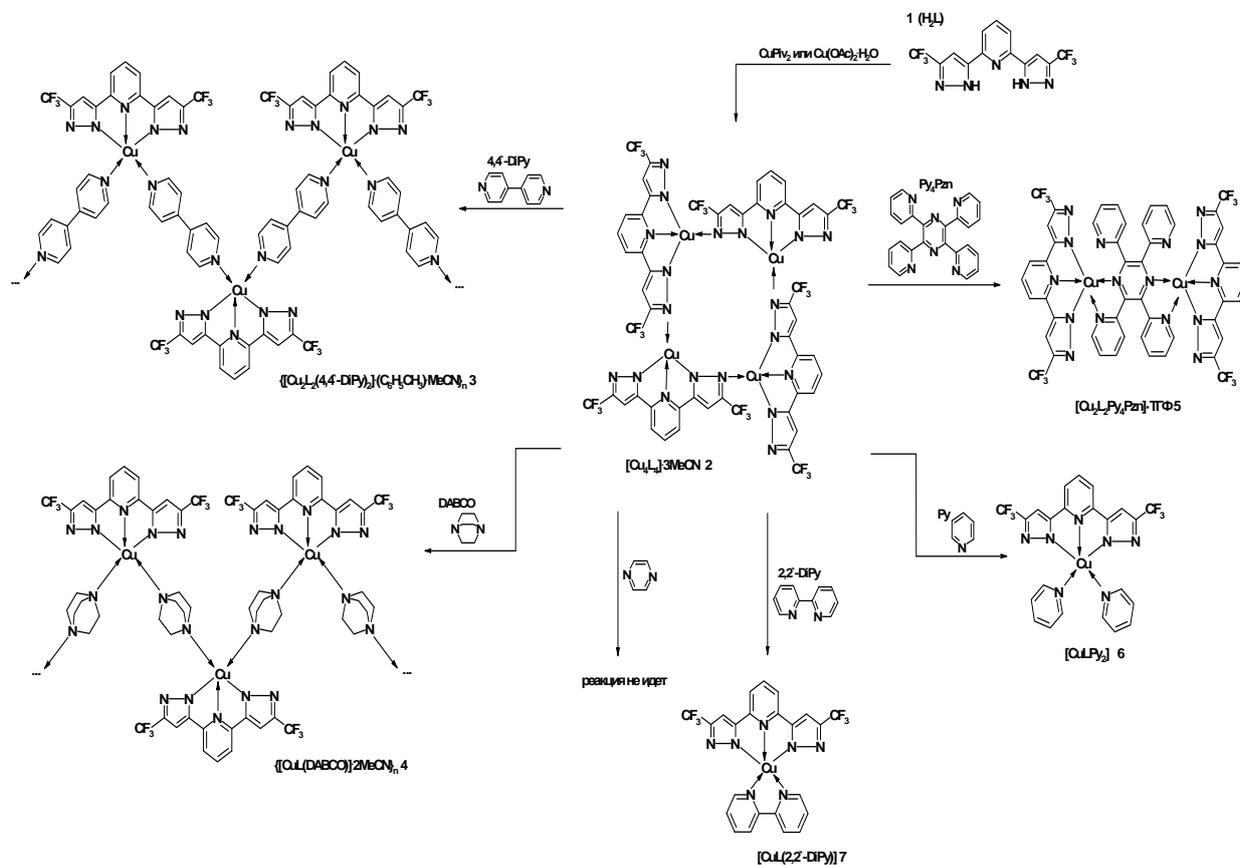
## СТРОЕНИЕ ПОЛИАДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ 3d-МЕТАЛЛОВ С МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ФТОРЗАМЕЩЕННЫМИ ПИРАЗОЛСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

Александров Г.Г.<sup>1</sup>, Хмара Е.Ф.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, ГСП-1  
Москва, Ленинский проспект 31,  
aleks@igic.ras.ru

<sup>2</sup>Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения РАН, 620002,  
Екатеринбург, проспект Мира, 19.

В продолжение поиска новых ферромагнитных полиядерных систем с различным типом связывания металлов в них, методом рентгеноструктурного анализа проведено исследование комплексообразования 2,6-бис(5-трифторметил-1H-пиразол-3-ил)пиридина с ионами 3d-металлов. Показано, что 2,6-бис(5-трифторметил-1H-пиразол-3-ил)пиридин проявляет различные координационные моды, не характерные для нефторированного аналога. Так реакция 2,6-бис(5-трифторметил-1H-пиразол-3-ил)пиридина с пивалатом меди (II) приводит к образованию тетраядерного макроциклического комплекса  $[\text{Cu}_4\text{L}_4] \cdot 3\text{MeCN}$  (2). Очевидно, что образование макроциклических тетраядерных изоструктурных комплексов Cu(II) и Ni(II) может быть связано непосредственно с природой используемого лиганда – в отсутствие фторалкильных заместителей получение таких систем не наблюдается.



Схема

Комплекс **2** разрушается под действием различных N-донорных систем. (схема). Таким образом показано, что трансформации нового четырехъядерного макроциклического медного комплекса 2,6-бис(5-трифторметил-пиразол-3-ил)пиридина под действием различных N-донорных лигандов и солей металлов являются эффективным путем формирования новых разнолигандных и гетерометаллических комплексов. Взаимодействие с **4,4'-DiPy** и 1,4-диаза-бицикло[2.2.2]октаном (**DABCO**) приводит к координационным полимерам  $\{[Cu_2L_2(4,4'-DiPy)_2] \cdot (C_6H_5CH_3) \cdot MeCN\}_n$  и  $\{[CuL(DABCO)] \cdot 2MeCN\}_n$ , в которых моноядерные комплексы Cu(II) связаны между собой мостиковыми молекулами **4,4'-DiPy** (или **DABCO**), образуя 1D полимерную цепь

*Настоящая работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 10-03-00601)*

## ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С АЛЬБУМИНОМ

Лебедева Н. Ш., Попова Т. Е.

*Институт химии растворов Российской академии наук, [nsl@isc-ras.ru](mailto:nsl@isc-ras.ru)*

Фотосенсибилизаторы, используемые в фотодинамической терапии онкологических заболеваний, накапливаясь в патологической ткани и под воздействием световой энергии, приводят к фотохимической реакции и являются универсальным поражающим агентом, как внутри клетки, так и вне её. Подавляющее большинство ФС (первого поколения – порфирины, второго поколения – фталоцианины и хлорины) и разрабатываемые в настоящее время препараты третьего поколения – являются гидрофобными молекулами, имеющими низкую растворимость в водных средах и высокое сродство к биосубстратам, поэтому для применения ФС в фотодинамической и таргетной терапии необходимы транспортные системы. При использовании медикаментозных препаратов, заключенных в транспортную систему минимизируется их разрушение и инактивация при применении, предотвращается возникновение побочных эффектов, а также увеличивается биодоступность за счет доставки лекарства непосредственно в патологический очаг. В качестве транспортной системы для макрогетероциклических соединений рассматриваются липосомы, полимеры, белки, липопротеины, мицеллы. Более перспективно использование природных эндогенных биополимеров таких как альбумин. В связи с этим проведено исследование взаимодействия бычьего сывороточного альбумина с гидроксоалюминийтетраантрахинонпорфиразидами – потенциальными препаратами для ФДТ. Выбор в качестве объектов исследования ТАП обусловлен следующими их фотофизическими характеристиками (длительное время жизни в возбужденном триплетном состоянии, эффективное поглощение световой энергии в дальневолновой части видимого спектра (650-780нм) (в «терапевтическом окне»), стабильность при световом воздействии и хранении. В качестве вещества сравнения был выбран гидроксоалюминий сульфо-замещенный фталоцианин, используемый в лечебной практике как препарат «Фотосенс».

С использованием флуоресцентной спектроскопии установлено, что ТАП расположены на расстоянии менее 10 Å от триптофановых остатков занимающих 135 и 214 положение в полипептидной цепи. Совместный анализ полученных сведений с результатами оценки устойчивости BSA и его комплекса с тетраантрахинонпорфиразидами позволил показать, что макрогетероциклические соединения локализованы между субдоменами III В и IV, а также между III А и II А. Таким образом ТАП «сшивают» белковую структуру, увеличивая термоустойчивость от 120 до 129 С, для карбокси- и сульфо-замещенных ТАП, соответственно. Напротив, иное поведение демонстрирует гидроксоалюминий сульфо-замещенный фталоцианин, располагающийся внутри субдоменов и, поэтому, не проявляющий термопротекторных свойств. Устойчивость комплексов ТАП с BSA обусловлена комплементарным многоцентровым взаимодействием. Судя по ИК спектральным данным осуществляющимся со стороны тетранатрахинонпорфиразина периферийными сульфо- и карбоксильными заместителями, а также атомом кислорода антрахиноновых фрагментов.

Устойчивость полимерных комплексов, оцененная по результатам спектрофотометрического титрования, по методу Скэтчарда, а также локализация ТАП в белковой молекуле позволяет считать альбумин оптимальной транспортной системой для ТАП. Важным является, то, что комплексообразование ТАП с альбумином не приводит к изменению нативной структуры последнего, при этом ТАП не занимает традиционных транспортных сайтов белковой молекулы, благодаря чему она не теряет своих основных физиологических функций и способна удалять продукты метаболизма и токсические вещества, образующиеся при ФДТ.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 09-03-00296-а.*

**КЛАСТЕРЫ И КОМПЛЕКСЫ С РЕЗКО УКРОЧЕННЫМИ СВЯЗЯМИ  
МЕЖДУ ПЕРЕХОДНЫМИ И ТЯЖЕЛЫМИ НЕПЕРЕХОДНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ**

Пасынский А.А., Торубаев Ю.В., Скабицкий И.В., Шаповалов С.С.  
*Институт общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова РАН, Москва, Россия*  
aapas@rambler.ru

Путем синтеза и рентгеноструктурного исследования больших рядов кластеров и комплексов переходных металлов, содержащих в качестве лигандов соединения тяжелых непереходных элементов IV-VI групп ( $\text{Э} = \text{Sn, P, As, Sb, S, Se, Te}$ ), выявлена способность таких лигандов являться карбеноидами, т.е. частицами, которые имеют неподеленную электронную пару (НЭП) и вакантную орбиталь и способны к образованию сильно укороченных связей с переходными металлами, а также к внедрению в ординарные связи X-X или M-X.

Установлена универсальность резкого укорочения (на 0.15-0.30 Å) формально одинарных связей между переходными металлами (M) и тяжелыми непереходными элементами (Э), которые имеют вакантные d-орбитали, вероятно, участвующие в дативных взаимодействиях с НЭП при M, причем не происходит удлинение связей Э-X. Например, комплекс  $\text{Cr}(\text{CO})(\text{NO})\text{Mn-SnCl}_3$  содержит ковалентную связь Mn-Sn, которая формально ординарна, но резко укорочена до 2.5178(5) Å по сравнению с суммой ковалентных радиусов (СКР) 2.78 Å. При этом длины связей Sn-Cl в нём (в среднем, 2.371 Å) не удлинились, а существенно укорочены по сравнению с СКР (2.44 Å).

Отметим, что внедрение  $\text{SnCl}_2$  в связь Ru-Cl оказалось эффективным способом стanniлирующей модификации известных карбен-рутениевых катализаторов метатезиса олефинов: возникает только одна связь Ru-Sn, одинаково резко укороченная по сравнению с СКР (2.85 Å) как в производном 18-электронного катализатора Граббса I (Ru-Sn 2.5834(9) Å), так и в производном 16-электронного катализатора Ховойда II (Ru-Sn 2.5925(12) Å). При этом в обоих случаях не происходит удлинения связей Sn-Cl (средн. 2.387 Å).

Карбеноидный анион  $\text{SnCl}_3^-$  изоэлектронен нейтральным молекулам  $\text{ЭX}_3$  для тяжелых непереходных элементов V группы, которые также способны к дополнительной обратной связи с атомами переходных металлов, в частности, приводя к резкому укорочению формально ординарных связей Pt-P (2.3112(14) и 2.3536(16) Å) по сравнению с СКР (2.43 Å) в полученном нами гетерометаллическом кластере  $\text{Cr}^*\text{Mo}(-\text{CO})_2(\text{C}_2\text{Ph}_2)\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}$ .

В другом сложном кластере, полученном заменой группы  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  в метиларсин-селен-трижелезонаонакарбонильном кластере на фрагмент  $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}$ , сильно укороченными оказываются формально ординарные связи как Pt-P (средн. 2.291 Å), так и Pt-As (2.414(2) Å, СКР 2.55 Å). При этом не происходит удлинение связи As-CH<sub>3</sub> (As-C 1.950(1) Å, СКР 1.95 Å).

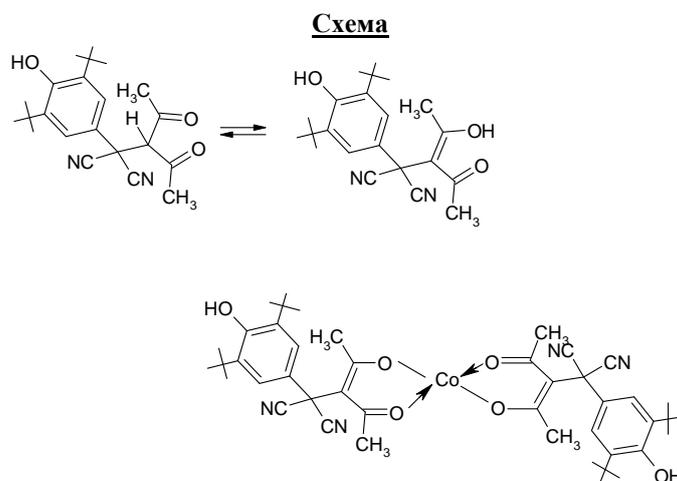
Аналогичным образом оказываются сильно укороченными связи Fe-As (2.331(1) Å, СКР 2.53 Å). Такое укорочение связей M-Э, вероятно, происходит за счет вакантных d-орбиталей Э, участвующих в дополнительном дативном связывании с НЭП атомов металла.

То же относится к лигандам, содержащим тяжелые непереходные элементы VI группы. Так, в комплексах  $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2(\text{ЭMe}_2)$  с мостиковым диметилхалькогенидом ( $\text{Э} = \text{S}$  или  $\text{Se}$ ) формально ординарные связи Mn-S (2.267 Å) или Mn-Se (2.363 Å) резко укорочены по сравнению с СКР (2.44 и 2.59 Å, соответственно). Аналогичная укороченность формально ординарной связи Fe-Te (2.577 Å, СКР 2.70 Å) наблюдается в комплексе  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe-TePh}$ .

## СИНТЕЗ И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Чигорина Е.А., Горбунов А.И., Чигорина Т.М., Яшин В.Н.  
ГОУ ВПО "Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л.Хетагурова"  
[tchigorina@mail.ru](mailto:tchigorina@mail.ru)

В продолжение работ по синтезу и изучению окислительно-восстановительных реакций и реакций одноэлектронного переноса в ряду функциональных производных пространственно-затрудненных фенолов с акцепторными заместителями в *para*-положении, изучены реакции 4-(1,1-дицианометилен-3,5-ди-трет.-бутилбензохинона-1,4) с метиленактивными соединениями, например β-дикетонами. Реакцией ацетилацетона с дицианометиленбензохиноном в ТГФ в присутствии соляной кислоты (комнатная температура) синтезирован соответствующий функционально замещенный ацетилацетон, который при реакции с ацетатами переходных металлов (кипячение реагентов 2-3 часа в ТГФ) образует ацетилацетонаты (схема) – кристаллические вещества темно-коричневого цвета. Этим методом получены ацетилацетонаты переходных металлов - Co, Cu, Fe (II).



Структуры синтезированных комплексов подтверждены методами ИК-спектроскопии и ЯМР-(<sup>1</sup>H)-спектроскопии. Чистоту исходных и промежуточных продуктов реакции определяли методом тонкослойной хроматографии на пластинках Silufol (элюент пропанол-2 : гексан – 1:1). Методами электрохимии и ЭПР-спектроскопии изучаются окислительно-восстановительные реакции синтезированных комплексов.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВОГО ТИПА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ РЕДОКС-ЛИГАНДАМИ

К.Н.Комов, А.Н.Висич, В.А.Яшин, Т.М. Чигорина  
ГОУ ВПО Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л.Хетагурова  
[tchigorina@mail.ru](mailto:tchigorina@mail.ru)

В данной работе синтезированы катализаторы принципиально нового типа – комплексные соединения с редокс-лигандами, способные к легким обратимым одноэлектронным переходам. Получены комплексные соединения палладия и родия бензонитрильного типа - семихинолат родия, ацетилацетонат-родийкарбонил, которые целенаправленно использовались в качестве катализаторов в полимерных композициях для создания материалов с высокими значениями физико-химических свойств (условная прочность, относительное удлинение, диэлектрические показатели и др.). С применением синтезированных комплексов созданы композиции, которые представляют собой металлоорганические соединения, в которых атом металла координационно связан с полимерным носителем, играющий роль макролиганда. Изучены электрохимические характеристики и скорость взаимодействия полученных комплексов с классическими гидроксимирующими реагентами – гидридсодержащими силанами. Использование синтезированных комплексов в композициях, на основе винилсилоксановых каучуков дают легкие пики восстановления и вызывают меньшее выделение водорода при фрагментации катион-радикал – силан, в сравнении с использованием традиционных катализаторов (систем на

основе платины – катализаторы Спайера). Роль катализатора сводится к окислению гидроксодержащего силана до соответствующего катион-радикала. Преимуществом синтезированных катализаторов является возможность многократного использования, отсутствия самопроизвольного разогрева смеси и скачка температуры.

Электрохимическим методом получена модель механизма реакций гидросилилирования на примере низкомолекулярных силанов. Впервые показано, что роль катализатора сводится к генерированию катион-радикала силана, дальнейшая фрагментация которого ведет к выбросу атомарного водорода и образованию силикон-иона. Реакция гидросилилирования протекает по цепному разветвленному механизму, платиновый анод – инициатор цепи. Новый катализатор гидросилилирования – семихинолят родия - не вызывает коррозии металлических изделий.

На основе реакции гидросилилирования (полиприсоединения), используя синтезированные высокоактивные катализаторы (семихинолят родия, ацетилацетонат-родийкарбонил) получены коррозионно-пассивные материалы с высокой скоростью вулканизации, с высокой жизнеспособностью, с низкой температурой отверждения ( $90^{\circ}$  –  $60^{\circ}$ С).

Физико-механические и электрические характеристики разработанных композиций следующие: условная прочность, МПа – 1,5-5,0; относительное удлинение, % – 100-150; модуль упругости, МПа – 1,7-2,2; тангенс угла диэлектрических потерь при частоте  $10^6$  Гц –  $5 \cdot 10^{-4}$  –  $3 \cdot 10^{-3}$ .

Установление корреляционных зависимостей между электрохимическими данными и результатами отверждения каучуков позволят предложить научные основы поиска новых высокоэффективных, селективных и достаточно доступных катализаторов реакции полиприсоединения. Синтезированные комплексы, материалы на их основе найдут применение в изделиях электронной техники.

#### ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ КАЛИКС[4]АРЕНА И 4-ТРЕТ-БУТИЛКАЛИКС[4]АРЕНА В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Суров О.В.<sup>1</sup>, Плевина Е.В.<sup>2</sup>, Крестьянинов М.А.<sup>1</sup>, Воронова М.И.<sup>1</sup>,  
Мамардашвили Н.Ж.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

[ovs@isc-ras.ru](mailto:ovs@isc-ras.ru)

Каликсарены представляют значительный интерес в качестве строительных блоков при конструировании молекул-хозяев, обладающих селективными свойствами. Этот интерес обусловлен чрезвычайной стабильностью их комплексов с катионами и необычной способностью к селективности такого связывания. Однако исследованию взаимодействия каликсаренов с нейтральными молекулами уделяется значительно меньше внимания. В то же время интерес к таким комплексам стимулируется возможностями их применения в катализе, биомиметических рецепторах, при конверсии физико-химических взаимодействий в электронные или оптические сигналы и т.д.

В работе измерены электронные спектры поглощения каликс[4]арена и 4-трет-бутилкаликс[4]-арена в *n*-гексане, циклогексане, четыреххлористом углероде, хлороформе, дихлорметане, бензоле, толуоле, *o*-ксилоле, *p*-ксилоле, пиридине, ацетонитриле, диметилсульфоксиде, диметилформамиде, метаноле, этаноле, пропаноле, бутаноле, диоксане, ацетоне, тетрагидрофуране. Определены коэффициенты экстинкции каликсаренов на длинах волн, соответствующих максимуму поглощения. В большинстве растворителей спектры каликсаренов имеют характерный вид с двумя максимумами поглощения при  $280 \pm 1$  и  $288 \pm 1$  нм. При этом хорошо выполняется корреляционная зависимость: отношение коэффициентов экстинкции  $\epsilon^{280}/\epsilon^{288}$  уменьшается от  $\sim 1.35$  до  $\sim 0.97$  в ряду *n*-гексан, ацетонитрил, дихлорметан, циклогексан, диоксан, хлороформ, четыреххлористый углерод, бензол, толуол, диметилсульфоксид соответственно увеличению размера молекулы растворителя.

Проведены оптимизация структуры и расчет электронных спектров поглощения данных каликсаренов с использованием программы Gaussian 09. Расчет спектров 4-трет-бутилкаликс[4]арена требует больших вычислительных ресурсов и был проведен с использованием полуэмпирического метода расчета ZINDO. Отмечается существенное различие расчетных и экспериментальных электронных спектров поглощения 4-трет-бутилкаликс[4]арена. Расчет спектров каликс[4]арена был проведен как полуэмпирическим методом, так и *ab initio*. По результатам расчета сделан вывод, что изменение отношения коэффициентов экстинкции при двух характеристических длинах волн связано с изменением конформационной подвижности каликс[4]арена в различных растворителях.

**КЛАТРАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ «ГОСТЬ-ХОЗЯИН» СОСТАВА  $[M\{NH(CH_2)_4O\}\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_2] \cdot L$  ( $M = Zn, Cu(II)$ ;  $L = CHCl_3, CCl_4$ ): СИНТЕЗ, СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

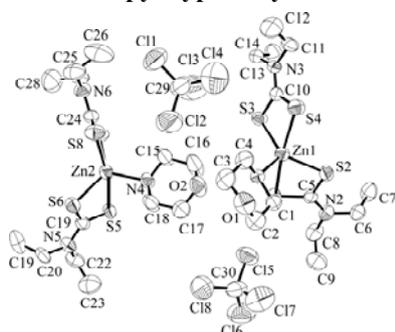
Луценко И.А., Иванов А.В.

*Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск, Россия  
irinalu05@rambler.ru*

Дитиокарбаматные комплексы, включающие металлы в состоянии частичного координационного насыщения, проявляют способность к обратимому присоединению молекул органических донорных оснований. В результате такого взаимодействия образуются межмолекулярные комплексы (обобщенно называемые аддуктами), интерес к которым обусловлен их необычными физико-химическими свойствами и, в частности, высокой молекулярной летучестью.

Целью представляемой работы явился синтез, исследование структурной организации, спектральных и термических характеристик сольватированных форм аддуктов (со структурами решетчатых клатратов типа «гость-хозяин») общего состава  $[M\{NH(CH_2)_4O\}\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_2] \cdot L$  ( $M = Zn, Cu(II)$ ;  $L = CHCl_3$  (аддукты I, II) и  $CCl_4$  (аддукты III, VI)) по данным РСА, ЭПР, MAS ЯМР  $^{13}C$  и термического анализа.

**Рис. 1. Структура аддукта III**



По данным РСА в состав элементарных ячеек I и III входят 4 формульные единицы, каждая из которых включает одну молекулу аддукта  $[Zn\{NH(CH_2)_4O\}\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_2]$  и внешнесферную сольватную молекулу  $CHCl_3$  или  $CCl_4$ . В обеих структурах I и III отмечается присутствие упорядоченной системы каналов (параллельных оси моноклинности), заселенных внешнесферными сольватными молекулами  $CHCl_3/CCl_4$ , что отвечает идентификационным критериям систем клатратного типа. Структурной особенностью комплекса III является одновременное присутствие двух неэквивалентных молекул аддукта-«хозяина» и двух молекул «гостя»  $CCl_4$  (рис. 1). Геометрия полиэдров цинка  $[ZnNS_4]$  в

обоих случаях является преимущественно тригонально-бипирамидальной: вклад ТБП-составляющей оценен в 69% (I) и 65% (II). По данным ЭПР при получении аддуктов II и IV, в результате сольватации исходного аддукта  $[Cu\{NH(CH_2)_4O\}\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_2]$  [1], отмечается структурная унификация двух его изомерных молекулярных форм с переходом в качественно новое структурное состояние, характеризующееся трехосной анизотропией g- и A-тензоров, а также возрастанием вклада ТБП-составляющей в геометрию полиэдра меди. Основное состояние неспаренного электрона формируется в результате смешивания  $3d_{x^2-y^2}$  и  $3d_{z^2}$ -АО меди(II). Данные термического анализа отражают сложный характер термической деструкции аддуктов I и III: низкотемпературная область (до 100 °С) обусловлена десорбцией сольватных молекул хлоруглеводородов; промежуточная (100–216 °С) отражает десорбцию координированных молекул морфолина; высокотемпературная (200–400 °С) связана с термоллизом «дитиокарбаматной части». Аномально низкая масса остатков термоллиза, составляющая ( $m_{пр}/m_{теор}$ , %) 4.2/17.1 (I) и 1.6/16.2 (III), свидетельствует о необычно высокой летучести полученных аддуктов.

1. A.V. Ivanov, M. Kritikos, O.N. Antzutkin, W. Forsling. *Inorg. Chim. Acta*, 2001. **321**, 63–74.

**СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СОЕДИНЕНИЯХ КОМПЛЕКСОВ ТЕТРАГАЛОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ С ФТОРХИНОЛОНАМИ**

Головнев Н.Н.<sup>1</sup>, Васильев А.Д.<sup>1</sup>, Наумов Н.Г.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

<sup>2</sup>Институт неорганической химии СО РАН им. А.В. Николаева, Новосибирск, Россия  
ngolovnev@sfu-kras.ru

Широкое применение в медицинской практике нашли фторхинолоны (FхН), такие как ципрофлоксацин (CfH,  $C_{17}H_{18}FN_3O_3$ ), левофлоксацин (LevoH,  $C_{18}H_{20}FN_3O_4$ ) и пefлоксацин (PefH  $C_{17}H_{20}FN_3O_3$ ). Их соединения с металлами могут быть более эффективными лекарственными ингредиентами, чем субстанции. В инженерии кристаллов водородные связи и межмолекулярные  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия ароматических колец рассматриваются как ключевые. Концепция супрамолекулярных синтонов (supramolecular synthons) позволяет классифицировать структуры соединений FхН. Наименее изучены структуры веществ, содержащих катионы  $FxH_3^{2+}$ .

В работе обсуждены особенности супрамолекулярной архитектуры соединений с общей формулой  $FxH_3^{2+}[MX_4]^{2-} \cdot nH_2O$  ( $FxH = CfH, PefH$  или  $LevoH$ ;  $M = Cu, Zn, Cd$  или  $Hg$ ;  $X = Cl, Br$ ;  $n = 0, 1$  или  $2$ ),

установленные из данных РСА. Они были получены при взаимодействии растворов фторхинолонов в концентрированных HCl или HBr с двукратным избытком соответствующих хлоридов или бромидов металлов. Во всех соединениях водородные связи образуют два внутримолекулярных мотива (synthon) S(6), межмолекулярные мотивы различаются. Ионы  $FxH_3^{2+}$  связаны инверсией (или псевдоинверсией) в пары с параллельным расположением, обычно стабилизированным супрамолекулярным  $\pi$ - $\pi$  взаимодействием ароматических шестичленных колец типа «голова-хвост».

В структуре  $CfH_3^{2+}[MBr_4]^{2-} \cdot H_2O$  (I) сдвиг ароматических колец друг относительно друга существенно выше (минимальное расстояние между центроидами циклов двух молекул составляет  $4.6 \text{ \AA}$ ), чем в  $CfH_3^{2+}[MCl_4]^{2-} \cdot H_2O$  (II) ( $3.8 \text{ \AA}$ ), что позволяет предположить отсутствие между ними  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия. Межмолекулярные водородные связи формируют в I синтон  $R_2^2(8)$ , II –  $R_4^4(12)$ .

В  $PefH_3^{2+}[ZnCl_4]^{2-}$ ,  $PefH_3^{2+}[CuCl_4]^{2-}$ ,  $PefH_3^{2+}[CdCl_4]^{2-} \cdot H_2O$  межплоскостные расстояния совпадают, т.е. природа металла и наличие кристаллизационной воды в данном случае мало влияют на них, но присутствие последней значительно изменяет параметры элементарной ячейки и структурные мотивы. Соседние  $MCl_4^{2-}$  в  $PefH_3^{2+}[CdCl_4]^{2-} \cdot H_2O$  ( $M = Cd, Hg$ ) связаны 2 мостиковыми молекулами воды за счет 4 водородных связей  $Cl \cdots (H-O-H)_2 \cdots Cl$  с образованием супрамолекулярного мотива  $R_4^2(8)$ , он обнаружен впервые во фторхинолоновых соединениях. В безводных соединениях межмолекулярные водородные связи  $N3-H \cdots X$  и  $O3-H \cdots X$  ( $X=Cl, Br$ ) образуют зигзагообразные цепочки без формирования циклических синтонов. Замена Cl на Br в  $PefH_3^{2+}[ZnCl_4]^{2-}$  увеличивает межплоскостное расстояние (на  $0.1 \text{ \AA}$ ).

В кристаллах  $LevoH_3^{2+}[CdBr_4]^{2-} \cdot 2H_2O$  (III) и  $LevoH_3^{2+}[ZnBr_4]^{2-} \cdot H_2O$  (IV) молекулы левофлюксаина расположены параллельно с разбиением на пары молекул, связанных псевдоинверсией. Для III параллельное расположение молекул в парах закреплено участием в супрамолекулярном  $\pi$ - $\pi$  взаимодействии типа «голова-хвост» двух ароматических шестичленных колец каждого из ионов  $LevoH_3^{2+}$ , а для IV – только соответствующих колец с кетонной группой. Водородные связи в них образуют межмолекулярные мотивы  $R_2^2(6)$ . Обсуждены вопросы, связанные с влиянием природы тетрагалогенидного аниона и фторхинолона на особенности супрамолекулярной организации.

## ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ НАНОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ

Морозова Л.В., Белоусова О.Л., Панова Т.И.

*Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия*

*morozova\_l\_v@mail.ru*

Коллоидно-химические методы формирования оксидных наносистем являются наиболее востребованными и дают возможность создавать керамические наноматериалы сложного химического состава. Золь-гель технология - один из способов получения наносистем, который базируется на синтезе коллоидных частиц, последующей их поликонденсации с образованием гелей и дальнейшим удалением растворителя.

Для получения нанокристаллической керамики на основе алюмомагниевого шпинели ( $MgAl_2O_4$ ) разработана технологическая схема, главным звеном которой является цитратный золь-гель синтез, основанный на способности лимонной кислоты образовывать стабильные хелатные комплексы с многовалентными катионами. Это дает возможность осуществить гомогенное смешение реагентов в растворе и избежать их разделения на последующих стадиях синтеза, что позволяет получать однородные нанодисперсные вещества при достаточно низких температурах.

На первом этапе золь-гель процесса формировали химический состав продукта путем смешения азотнокислых солей алюминия и магния в заданных пропорциях с раствором лимонной кислоты и этиленгликолем. Для повышения устойчивости хелатных комплексов в полученные золи вводили ионы иттрия и неодима, которые благодаря большому ионному радиусу ( $0.97 \text{ \AA}$  и  $0.99 \text{ \AA}$  соответственно) замыкают хелатные кольца и образуют прочные ионные связи с молекулами лимонной кислоты. Второй этап золь-гель процесса заключался в термообработке золь в интервале температур  $100$ – $200^\circ\text{C}$ , при этом происходит взаимодействие свободных гидроксильных групп, присутствующих в хелатных комплексах, с этиленгликолем (реакция этерификации), что способствует образованию низкомолекулярных олигомеров в виде вязких гелей. Соединения, образующиеся при  $250^\circ\text{C}$ , представляют собой цитратные комплексы, дальнейшее разложение которых происходит в интервале температур  $300$ – $350^\circ\text{C}$  и сопровождается выделением  $CO_2$  и  $H_2O$  (20 и 10% соответственно). Порошки, полученные после термообработки при  $350^\circ\text{C}$ , по данным седиментационного анализа (лазерный анализатор Horiba LB-550), являются слабо агломерированными и имеют достаточно узкое распределение частиц по размерам ( $D_{агл.} = 150$ – $250 \text{ нм}$ ). Значения площади удельной поверхности порошков ( $S_{уд.}$ ) колеблются в пределах от 30 до  $50 \text{ м}^2/\text{г}$ . Процессы термолитиза, протекающие в синтезированных порошках, изучали методами ДТА (дериватограф Q-1000 фирмы MOM) и РФА (дифрактометр Дрон-3). Установлено, что при  $800^\circ\text{C}$  образуется однофазная структура  $MgAl_2O_4$ , средний размер кристаллитов которой составляет  $\sim 30 \text{ нм}$ . Расчет выполнен по формуле Дебая-Шеррера [1].

Введение легирующих добавок (азотнокислые соли иттрия и неодима) на первом этапе золь-гель синтеза  $MgAl_2O_4$  позволяет снизить как температуру образования алюмомагниевого шпинели (до  $700^\circ C$ ), так и средний размер кристаллитов (до 24 нм). Обжиг порошков в интервале температур  $800-1400^\circ C$  совершенствует кристаллическую структуру  $MgAl_2O_4$  и увеличивает размер кристаллитов до  $95-100$  нм. Синтезированные нанопорошки на основе  $MgAl_2O_4$  целесообразно использовать для получения прозрачных поликристаллических материалов и высокотемпературной тугоплавкой керамики.

1. P.Duran, M.Villegas, F.Capel. *J. Europ.Ceram.Soc.*, 1996, **16**, 945-952.

## ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА СУЛЬФОПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНА – ТЕКТОНОВ pH-УПРАВЛЯЕМОЙ САМОСБОРКИ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ J-АГРЕГАТОВ

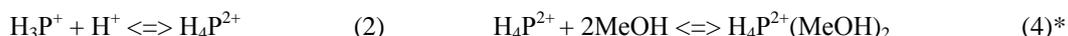
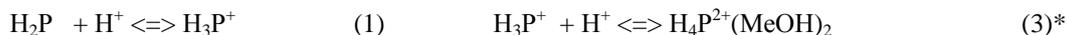
Шейнин В.Б.<sup>1</sup>, Шабунин С.А.<sup>1</sup>, Бобрицкая Е.В.<sup>2</sup>, Койфман О.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

vbs@isc-ras.ru

Сульфопроизводные мезо-тетрафенилпорфина являются тектонами для pH-управляемой ионной самосборки супрамолекулярных полимеров ( $n =$  сотни тысяч), называемых J-агрегатами [1], которые образуются по типу кирпичной кладки в результате взаимодействия фенилсульфонатных групп ("хвост") с дипротонированной порфириновой платформой ("голова"), проявляющей свойства анионного рецептора-хромофора [2]. Функция pH-управления определяется основными свойствами порфириновой платформы, которые не изучены. Для восполнения этого пробела было проведено экспериментальное и теоретическое исследование основных свойств порфириновой платформы ( $H_2P$ ) в ряду порфин, мезо-тетрафенилпорфин и его 5 сульфопроизводных с различным количеством сульфогрупп в пара-положениях фенильных колец (I; II(5,10); II(5,15); III; IV). Спектропотенциметрическим методом [3] определены константы реакций (1) и (3) в системе порфирин- $HClO_4$ -MeOH. В рамках метода РМЗ рассчитаны энтальпии реакций (1) - (4) в изолированном состоянии.



\* в растворе порфириновый дикатион существует только в составе сольватокмлекса

На основании экспериментальных и теоретических данных вычислены эффекты заместителей и проведено разделение их внутренних и внешних (за счет взаимодействия с растворителем) составляющих [4]. Показано, что эффекты среды являются причиной значительного уменьшения численных значений и нивелирования ступенчатых констант протонирования. Обнаружена линейная корреляция между  $lgK_{(3)}$  и  $\Delta H_{(3)}$  ( $R=0.998$ ), которая позволяет предполагать об отсутствии проторачивания фенильных фрагментов [5] в  $H_4P^{2+}(MeOH)_2$  и в других молекулярных и анионных комплексах [1], включая J-агрегаты, в растворах.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 09-03-97530-р\_центр\_a и Программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН «Химия и физико-химия супрамолекулярных систем и атомных кластеров».

1. J. A. Shelnut et al.. *Chem. Commun.*, 2009, 7261–7277.
2. V.B. Sheinin, E.L. Ratkova, N.Zh. Mamardashvili. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2008, **12**, 1211-1219.
3. V.B. Sheinin, O.R. Simonova, E.L. Ratkova. *Macroheterocycles*, 2008, **1**, 79-81.
4. В.Б. Шейнин, Ю.Б. Иванова. *Журнал физической химии*, 2007, **8**, 1-6.
5. S. Lee et al.. *Biophysical Journal*, 2002, **83**, 371–381.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОНКУРЕНТНОЙ СОБСОРЦИИ ДЛЯ ОЦЕНКИ КОНСТАНТЫ СВЯЗЫВАНИЯ КАТИОНОВ МЕДИ (II) ХЕЛАТНЫМ ВОЛОКНОМ АКВАЛЕН-2

Байгозин Д.В.<sup>1</sup>, Иванюха Л.М.<sup>1,2</sup>, Митилинеос А.Г.<sup>1</sup>, Ремизова Ю.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ООО «Аквафор», химический отдел, Санкт-Петербург, Россия

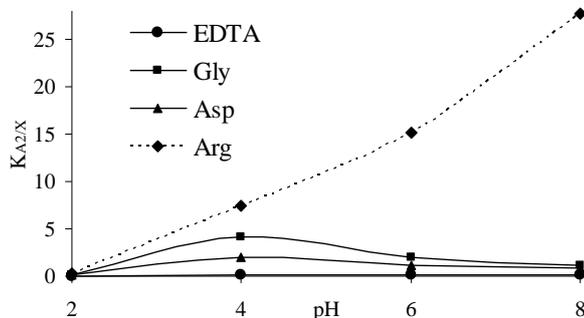
<sup>2</sup>СПбГУ, Химический факультет, Санкт-Петербург, Россия

baygozin@aquaphor.ru

В работе рассмотрено распределение [1] ионов меди(II) при различных pH между растворами, содержащими комплексообразователи: L-глицин (Gly), L-аспарагиновую кислоту (Asp), L-аргинин (Arg), этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТУ) и волокнистым полиамфолином Аквален-2 (A2), представляющим собой хелатный ионообменный материал на основе модифицированного

#### Секция 4

полиакрилонитрила (ПАН) и содержащий функциональные группы  $-NHR$ ,  $=N-R$ ,  $R-COO^-$  в различном соотношении. В водные растворы, содержащие эквимольные количества комплексона и  $Cu^{2+}$  при различных значениях pH, вносили навески волокнистого ионита. По достижении равновесия измеряли остаточное содержание  $Cu^{2+}$  и комплексообразователя в растворе и рассчитывали коэффициент распределения ионов меди (II) между ионитом и водным раствором комплексообразователя ( $K_{A2/X}$ ). Полученные данные приведены на графике.



Измерение остаточного содержания комплексообразователя в растворе показало, что для аргинина при  $pH \geq 4$  наблюдается существенная (до 0,4 ммоль/г) сорбция комплекса меди с аргинином на волокне, причем в остальных случаях сорбция комплексов не наблюдалась.

Показано, что независимо от значения  $pH_1$  (EDTA – 2,9, Gly – 5,97, Asp – 2,77, Arg – 11,15) для всех конкурирующих комплексообразователей волокно Аквален-2 имеет наибольшую константу связывания в слабокислой среде. Учитывая литературные данные по константам устойчивости комплексов меди с Gly ( $\log K = 8,07$ ), Asp ( $\log K = 8,93$ ), Arg ( $\log K = 11,34$ ) и EDTA ( $\log K = 18,8$ ) [2,3], можно оценить порядок константы связывания катионов меди (II) волокном Аквален-2.

Определение констант связывания катионов различных металлов на материале может способствовать оценке соотношения различных функциональных групп полиамфолита.

1. C. Pérez-Novo, M. Pateiro-Moure, F. Osorio et al. *J. of Col. and Interf. Sci.*, 2008, **322**, 33-40
2. Qun Liu, Baoqing Shentu, Cheng Gu, Zhixue Weng *Eur. Polym. J.* 2009, **45**, 1080–1085
3. E.R. Clarke, A.E. Martell *J. inorg. nucl. Chem.* 1970, **32**, 911-926

### ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИМИКРОБНОЙ АКТИВНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ АВТОКОМПЛЕКСОВ И ИХ МЕТАЛЛОХЕЛАТОВ

Ильина И.Г., Чекунова Л.Н., Мельников В.В.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия  
[iilyina@mail.ru](mailto:iilyina@mail.ru)

Концепция возможной роли донорно-акцепторных взаимодействий в осуществлении ряда биологических превращений, особенно связанных с трансформацией энергии в живой клетке, оказалась плодотворной для целого ряда научных исследований, например, в биологии, биохимии, фармакологии. Металлокомплексы с органическими донорно-акцепторными лигандами (так называемыми автокомплексами) являются биомиметиками природных систем, благодаря реализации в них переноса заряда (ПЗ) и наличию комплексносвязанного металла. Исходя из этого, можно ожидать, что подобные соединения будут обладать и определенной фармакологической активностью. В активе группы, занимающейся этой проблемой, имеются разработки различной степени завершенности – от дизайна и синтеза серии органических автокомплексов различной донорно-акцепторной природы, их хелатных комплексов с 3d- переходными металлами, изучения природы и закономерностей ПЗ в синтезированных соединениях до тестирования их биологической активности. В данном сообщении приведены результаты первичного фармакологического скрининга, свидетельствующего о высокой антимикробной активности серии биоактивных лигандов - автокомплексов (производных индан-1,3-диона, гидроксихинолина и меркаптопиридина) и полученных на их основе металлохелатов Ni, Co, Cu, Zn. Анализированы результаты спектрального, электрохимического и дифракционного изучения исследуемых соединений. Установлено, что ПЗ может происходить как по цепи сопряжения, так и контактным путем между пространственно сближенными донорно-акцепторными фрагментами молекулы, при этом в молекулах хелатов, помимо внутрелигандного, реализуется и межлигандный ПЗ, осуществляемый как стекнинг-взаимодействие с коротким расстоянием между реагирующими донорно-акцепторными парами в  $3.12 \text{ \AA}$ . Антимикробное действие определяли как в отношении штаммов грибов вида *Aspergillus* и *Penicillium*, так и бактерий рода: *Bacillus subtilis*, *Mycobacterium mucosa*, *M. lacticola*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* и *Pseudomonas fluorescens*.

Эти культуры относятся к патогенным или условно патогенным микроорганизмам, которые являются причиной широкого спектра болезней человека и животных, таких как дерматомикозы, отомикозы, легочный аспергиллез, гнойные кожные и кишечные заболевания.[1]. Однако эти микроорганизмы обнаруживают быстрое привыкание к широко используемым в медицине антибиотикам и сульфамидным препаратам, что обуславливает необходимость поиска новых эффективных биоцидов. Среди изученных соединений найдены препараты, проявляющие 100%-ное антимикробное действие при минимальной действующей концентрации порядка 0.1 % .

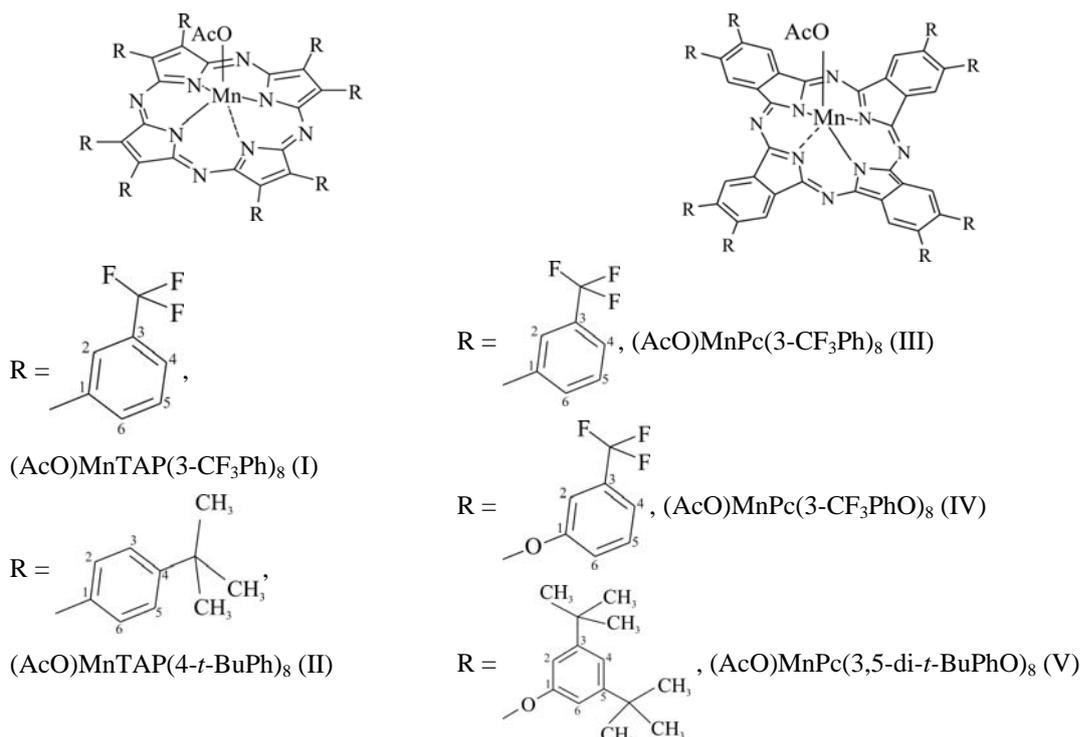
[1]. М.Д. Машковский. *Лекарственные средства*, 2006, М.: Новая Волна, 913.

## РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ СУПРАМОЛЕКУЛ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПО ПЕРИФЕРИИ МАРГАНЕЦ(III)ПОРФИРАЗИНОВ С ИМИДАЗОЛОМ

Ломова Т.Н., Овченкова Е. Н.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия [tnl@isc-ras.ru](mailto:tnl@isc-ras.ru)

Представлены результаты исследования влияния множественного функционального замещения трифторметилфенил-, трифторметил-фенокси-, трет-бутилфенил- и 3,5-ди-трет-бутилфенокси-группами периферии порфиразина и фталоцианина в составе комплексов марганца(III) (формулы I-V) на процесс координации имидазола. Методами спектрофотометрического титрования, УФ, видимой и ИК спектроскопии установлено, что взаимодействие органических комплексов марганца(III) с имидазолом представляет собой обратимую одностадийную реакцию донорно-акцепторного присоединения молекул имидазола с образованием 1:1 комплексов. Прочность связывания Im с (AcO)MnP (I – V) уменьшается в ряду: (Cl)MnP TPP [1] ( $\lg K_y = 2.9$ ) > (AcO)MnP TAP(3-CF<sub>3</sub>Ph)<sub>8</sub>, (I) > (AcO)MnP TAP(4-*t*-BuPh)<sub>8</sub>, (II) > (AcO)MnP Pc(3,5-di-*t*-BuPhO)<sub>8</sub>, (V) > (AcO)MnP Pc(3-CF<sub>3</sub>Ph)<sub>8</sub>, (III) ≈ (AcO)MnP Pc(3-CF<sub>3</sub>PhO)<sub>8</sub>, (IV)



Определена специфика влияния множественного замещения периферии макроцикла на количественные характеристики реакции с органическим основанием, связанная с особенностями строения органических комплексов.

Выполнено при частичной поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 7, ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2012 годы", Госконтракт № 02.740.11.0106, Программы Министерства образования и науки «Развитие научного потенциала высшей школы» № 2.2.1.1/2820, 2011 г. и РФФИ, грант № 09-03-97556-Р-центр-а.

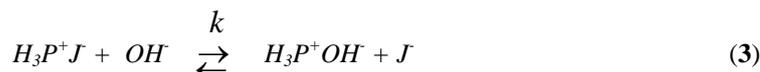
[1] Scheidt W.R. The Porphyrin Handbook / Ed. Kadish K.M., Smith K.M., Guilard R., Academic Press: San Diego, 2000. Vol. 3, P. 50.

## КАТИОННЫЕ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫЕ РЕЦЕПТОРЫ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО СВЯЗЫВАНИЯ ГИДРОКСИД-ИОНОВ

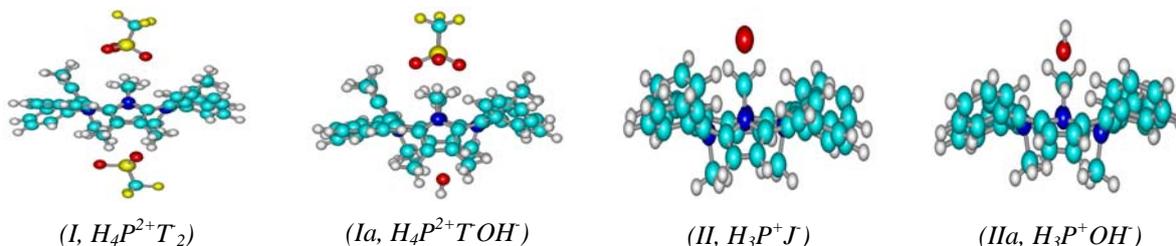
Мамардашвили Н.Ж., Иванова Ю.Б.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия [ybi@isc-ras.ru](mailto:ybi@isc-ras.ru)

Методом спектрофотометрического титрования в системах (1,2) исследованы рецепторные свойства комплексов 5,10,15,20-тетрафенил-2,3,7,8,12,13,17,18,-21,22,23,24-додекаметилпорфирина дитрифлата (I) и 5,10,15,20-тетрафенил-21,22,23-триметилпорфирина моноиодида (II) по отношению к гидроксид-иону.



Установлено, что замещение противоионов комплексов (I), (II) на гидроксид-ионы (процессы 3,4) сопровождается сильным откликом в видимой части спектра поглощения. Определены константы (k) образования комплексов (Ia,IIa) и концентрационные интервалы их существования.



Чувствительность предлагаемых катионных тетрапиррольных рецепторов охватывает широкий концентрационный диапазон субстрата от (0 до 0.06 моль/л), что позволяет рассматривать данные тетрапиррольные хромофоры в качестве высокоселективных молекулярных сенсоров для регистрации гидроксид-ионов.

В докладе подробно обсуждаются литературные и полученные авторами собственные данные по изучению процессов образования комплексов устойчивой стехиометрии между моно- и дикатионными N-алкилированными производными порфиринов и анионами различной природы, а также методики измерения концентраций определяемых субстратов.

\* Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №10-03-90000-Бел\_а, 09-03-00040\_а и 09-03-97500-р\_центр\_а) и Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (гос.контракт № 02.740.11.0857).

### СТРУКТУРА И УСТОЙЧИВОСТЬ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНАТА ЦИНКА С ТРИЭТИЛЕНДИАМИНОМ

Мамардашвили Г.М.<sup>1</sup>, Сырбу С.А.<sup>2</sup>, Киселёв М.Г.<sup>1</sup>, Альпер Г.А.<sup>1</sup>

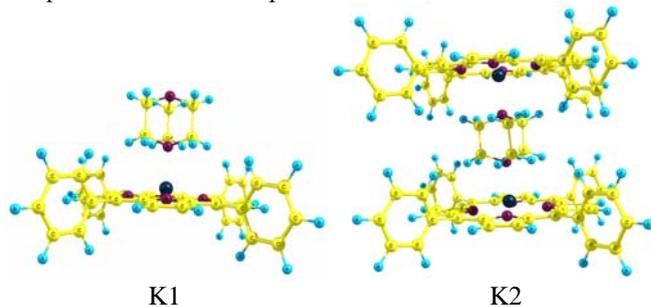
<sup>1</sup>Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия,

[gmm@isc-ras.ru](mailto:gmm@isc-ras.ru)

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

В зависимости от условий комплексообразования в результате взаимодействия 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина цинка (ZnP) с триэтилендиамином (TED) образуются два типа комплексов: К1 (комплекс состава 1:1) и К2 (комплекс состава 2:1). Атомная и электронная структуры молекулярных комплексов ZnP с TED в соотношении 2:1 и 1:1 и их энергетические характеристики

были рассчитаны неэмпирическим *ab initio* 6-31G и HF/3-21G в приближении неограниченного метода



Хартри-Фока (UHF) с помощью программного комплекса Gaussian, а также исследованы методами спектрофотометрического титрования и  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии.

При взаимодействии порфирина с молекулой триэтилендиамина наблюдается выход атома Zn из плоскости внутреннего цикла. Наиболее сильное изменение геометрических параметров в комплексах данного состава наряду с исходными

молекулами обнаружено для внутреннего цикла макроциклического соединения и для молекулы диамина. При изучении комплекса состава 1:1 наблюдается нарушение симметрии молекулы TED, что приводит к неравноценности геометрических параметров, в то время как в комплексе состава 2:1 связи в данной молекуле выравниваются, межмолекулярные связи равноценны.

Согласно анализу натуральных орбиталей связи при переносе заряда с орбитали, соответствующей неподеленным электронным парам атома Zn на антисвязывающую орбиталь  $BD^*N-C$  связи молекулы диамина заселенность последней увеличивается до 0.0222e для комплекса состава 1:1 и до 0.0215e для комплекса состава 2:1 в сравнении с ее исходным значением 0.0189e. При образовании связи участвуют три орбитали, соответствующие неподеленным электронным парам (LP) атома Zn. Величина перенесенного заряда и значение энергии, связанной с перекрыванием орбиталей несколько больше в комплексе 2:1, чем в комплексе состава 1:1.

Применение метода, учитывающего электронную корреляцию, расширение базисного набора, наличие диффузных функций ведет к уменьшению энергии межмолекулярного взаимодействия и к лучшей корреляции с экспериментальными данными полученными нами методами спектрофотометрического титрования и  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии.

Наибольший выигрыш в энергии наблюдается в комплексе состава 2:1. Энергия связи Zn-N в комплексе состава 1:1 ( $K_y^1$ ) и энергия одной из двух равноценных связей ZnP-N в комплексе состава 2:1 ( $K_y^2$ ) соотносятся как  $K_y^2 = \alpha K_y^1$ , где  $\alpha$  – параметр сопоставимости, равный для TED  $\sim 0.8$ . Это соотношение справедливо как для расчётных, так и экспериментальных данных.

\* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 09-03-00040-а и 09-03-97500-р\_центр\_а) и Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (гос.контракт № 02.740.11.0857).

## РЕДОКС-ПРЕВРАЩЕНИЯ И АНТИРАДИКАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ КАТЕХОЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ СУРЬМЫ(V)

Смолянинов И.В.<sup>1</sup>, Поддельский А.И.<sup>2</sup>, Антонова Н.А.<sup>3</sup>, Смолянинова С.А.<sup>3</sup>, Берберова Н.Т.<sup>3</sup>, Черкасов В.К.<sup>2</sup>

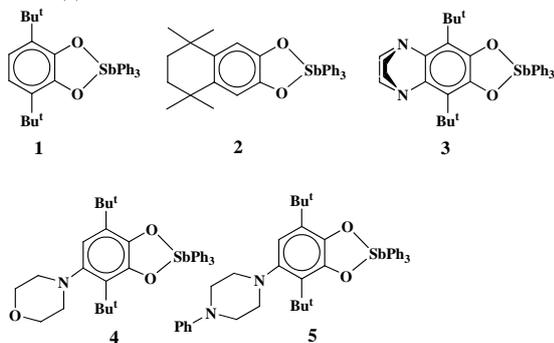
<sup>1</sup> Южный научный центр Российской академии наук, Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup> Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Н.Новгород, Россия

<sup>3</sup> Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия

thiophen@mail.ru

В работе рассмотрены электрохимические превращения и антирадикальная активность комплексов  $\text{LSb(V)Ph}_3$  (**1-5**), содержащих функционализированные пространственно-затрудненные катехолатные лиганды.



Для соединений **1,2** первая анодная стадия носит одноэлектронный обратимый характер и отвечает переходу катехол / *o*-бензосемихинон. Введение дополнительного редокс-центра – атома азота, в случае комплексов **3-5** осложняет электрохимическую картину. Первый анодный процесс имеет необратимую природу и отвечает образованию азотцентрированного катион-радикала [1]. Исследованы реакции комплексов с ДФПГ радикалом. Кинетические данные показали, что для комплексов **1-5** константа скорости ( $k$ ) имеет один порядок. Полученные значения показателя  $\text{EC}_{50}$

#### Секция 4

указывают на то, что комплексы проявляют антирадикальную активность в тесте с ДФПГ. Наибольший эффект характерен для комплексов **3,5**, содержащих пиперазиновый фрагмент.

Комплексы	$E_{1/2}$ , В	$k \cdot 10^{-2}$ , с <sup>-1</sup>	ЕС <sub>50</sub> , ммоль	$n_{ДФПГ}$
<b>1</b>	0,89	0,66	17,2	1,5
<b>2</b>	0,75	0,92	29,1	0,9
<b>3</b>	0,74	0,98	11,1	2,2
<b>4</b>	0,76	0,91	29,5	0,9
<b>5</b>	0,70	1,64	15,3	1,7

Среднее стехиометрическое число превращенных молекул ДФПГ ( $n_{ДФПГ}$ ) для соединений **3,5** близко к данным полученным для известных антиоксидантов: аскорбиновой кислоты ( $n_{ДФПГ} = 2,0$ ) и пирокатехина ( $n_{ДФПГ} = 2,3$ ). Исследование процесса аутоокисления ленолевой кислоты в присутствии соединений **3,4** показало, что комплекс **4** оказывает ингибирующий эффект на первоначальном этапе, а далее происходит инверсия свойств. Комплекс **3** проявляет ингибирующий эффект в течение всего эксперимента с периодом индукции (96 ч).

*Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП (ГК № 16.740.11.0441), РФФИ (№ 11-03-00389-а, 10-03-00921-а), грантов президента РФ (МК-1156.2011.3, МК-614.2011.3)*

1. A.I. Poddel'sky, I.V. Smolyaninov, Y.A. Kurskii, G.K. Fukin, N.T. Berberova, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov. *J. Organometallic Chem.*, 2010, **695**, 1215-1224.

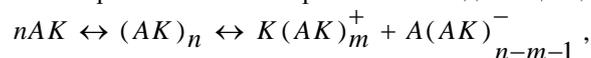
### ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ АВТОКОМПЛЕКСОВАНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В РАСТВОРАХ КОНДУКТО-ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Ивашкевич А.Н.

*Московский государственный социально-гуманитарный институт, Коломна, Россия [chimecol@mail.ru](mailto:chimecol@mail.ru)*

Электрическая проводимость и текучесть являются одними из наиболее показательных и информативных характеристик растворов, отражающих вид, количество химических форм существующих в растворе, процессы их образования и переноса. Чтобы в полной мере воспользоваться этими возможностями необходимо знать закономерности, обуславливающие наличие в растворе атомно-молекулярных частиц (ионов, ассоциатов, комплексов) способных переносить заряд, механизмы их переноса под воздействием электрического (электрический ток) и силового (вязкость) полей, зависимость величины свойств растворов от состава, физических и химических свойств компонентов (уравнение связи), параметров состояния. И, если, в случае разбавленных растворов, методы кондукто- и вискозиметрии широко и плодотворно используются в координационной химии, то в растворах концентрированных, в областях концентраций близких к чистому комплексообразующему компоненту, представляющих значительный интерес для современных химических технологий, применение этих методов для определения состава, строения, устойчивости образующихся соединений, комплексов, ассоциатов весьма затруднено.

На основе разрабатываемых нами моделей образования и переноса ионов в многокомпонентных жидких электролитных системах [1-3] показано, что тангенс угла наклона зависимости логарифма произведения удельной электропроводности ( $K$ ) на динамическую вязкость ( $\eta$ ) раствора от логарифма концентрации, электролита выраженной в единицах моль/л (С), пропорционален стехиометрическому коэффициенту  $n$  процесса автокомплексования электролита и его электролитической диссоциации:



где АК – электролит,  $K(AK)_m^+$  и  $A(AK)_{n-m-1}^-$  – комплексные катион и анион.

Проведён расчёт величины  $n$  для электролитов (солей, ионофоров) в так называемых индифферентных растворителях (бензол, четырехлористый углерод, п-ксилол, анизол и др.) для широкой области изменения концентраций (вплоть до расплава чистого электролита). Для растворов комплексных солей, алкиламмониевых солей (галогениды тетра-*n*-бутиламмония, пикрат тетра-*n*-бутиламмония, тиоцианат тетра-*n*-амиламмония, борат триэтил-*n*-гексиламмония, *p*-толуолосульфат *n*-триоктил-*n*-бутиламмония и др.), солей карбоновых кислот (уксусноокислый анилин, пропионовоокислый пиридин и др.) зависимость  $\lg k\eta$  от  $\lg C$  линейна в области концентраций от 0,01-0,1М до расплава соли. Рассчитанные числа автокомплексования солей  $n$  меняются от 4 до 14.

В работе обсуждается возможное строение ионных автокомплексов, влияние размеров и строения ионов электролитов на величину  $n$ . Отмечено, что чем больше различие в размерах катиона и аниона соли, чем они ассиметричнее, тем больше величина автокомплексования.

1. Ивашкевич А.Н., Костынюк В.П. *Электрохимия*, 1987, т.23, с.887
2. Ивашкевич А.Н. *Электрохимия*, 1993, т.29, с.831
3. Ивашкевич А.Н. *Вестник МГОУ, Серия ЕН*, 2009, №4, с.7

**ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ Co(II) С  
N-(КАРБОКСИМЕТИЛ)АСПАРАГИНОВОЙ И N,N – БИС(КАРБОКСИМЕТИЛ)АСПАРАГИНОВОЙ  
КИСЛОТАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

Лыткин А.И.\*, Чернявская Н.В.\*, Литвиненко В.Э.\*\*  
Ивановский государственный химико-технологический университет\*, г.Иваново, Россия  
Костромской государственный университет\*\*, г. Кострома, Россия  
e-mail: ail@isuct.ru

Большой интерес представляют комплексоны, содержащие в качестве кислотных заместителей фрагменты одновременно уксусной и янтарной кислот, объединяющих в одной молекуле лиганда специфические комплексообразующие свойства моноамино- и дикарбоновых кислот. К этому типу комплексонов относятся N-(карбоксиметил)аспарагиновая (КМАК, H<sub>3</sub>Y) и N,N -бис(карбоксиметил)аспарагиновая (БКАК, H<sub>4</sub>L) кислоты – перспективные универсальные лиганды.

Калориметрическим методом определены энтальпии комплексообразования N-(карбоксиметил)аспарагиновой и N,N -бис(карбоксиметил)аспарагиновой кислот с Co(II) при 298,15 К в широком интервале значений ионной силы (KNO<sub>3</sub>). Рассчитаны термодинамические характеристики реакций образования комплексов CoY<sup>2-</sup>, CoL<sup>2-</sup>, CoL<sub>2</sub><sup>6-</sup> и Co(OH)L<sup>3-</sup> при фиксированных и нулевом значениях ионной силы.

Таблица  
**Стандартные термодинамические характеристики образования комплексов Co<sup>2+</sup> с  
N –(карбоксиметил)аспарагиновой (H<sub>3</sub>Y) и N,N -бис(карбоксиметил)аспарагиновой (H<sub>4</sub>L)  
кислотами при 298,15 К**

Процесс	$\Delta H^0$	$-\Delta G^0$	$\Delta S^0$
	кДж/моль		Дж/моль·К
$Co^{2+} + Y^{3-} = CoY^-$	-16,28±0,70	56,5±0,2	135±1
$Co^{2+} + L^{4-} = CoL^{2-}$	-12,25±0,99	73,0±0,6	204±2
$Co^{2+} + 2L^{4-} = CoL_2^{6-}$	-25,61±0,96	84,7±0,6	198±2
$Co^{2+} + L^{4-} + OH^- = Co(OH)L^{3-}$	54,78±0,84	13,9±0,6	230±3

Устойчивость комплексов кобальта с БКАК, КМАК в значительной мере обусловлена высокой экзотермичностью их образования. Координация аминогрупп обеспечивает большой отрицательный вклад в энтальпию комплексообразования. Увеличение числа координированных центров в случае дикомплекса кобальта (CoL<sub>2</sub><sup>6-</sup>) с N, N – бис(карбоксиметил)аспарагиновой кислотой приводит к упрочнению комплекса и увеличению экзотермичности комплексообразования по сравнению монокомплексом кобальта (CoL<sup>2-</sup>). Можно отметить, что основные термодинамические характеристики комплексов CoL<sub>2</sub><sup>6-</sup> (табл.) и Co(Nta)<sub>2</sub><sup>4-</sup> ( $\Delta G^0 = -85,6$  кДж/моль,  $\Delta S^0 = 233$  Дж/моль·К,  $\Delta H^0 = -16,11$  кДж/моль) близки, что служит косвенным доказательством однотипности строения их координационных сфер. Образование гидроксокомплекса кобальта приводит к смене знака теплового эффекта, что, вероятно, объясняется ослаблением связи металл – азот, а в координации участвует лишь карбоксильная группа.

**НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОЯВЛЕНИЯ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ  
СВОЙСТВ В ОБРАЗЦАХ ИТТРИЙ–БАРИЕВОЙ КЕРАМИКИ СОСТАВА 1-2-3,  
ПОЛУЧЕННЫХ РАНЕЕ ИЗ НАНОШИХТЫ.**

Гнатюк-Данильчук Л.П.  
Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет,  
ул. профессора Попова д.5, Санкт-Петербург РФ  
[k.lvbkf344436@personal-mail.ru](mailto:k.lvbkf344436@personal-mail.ru)

Цель работы: 1) Определение характера перестроек структур образцов иттрий-бариевой керамики состава 1-2-3 в процессе отжига и после него. 2) Применение теории Гинсбурга - Ландау к объяснению процессов в ВТСП керамике состава 1-2-3.

Методы исследования: В результате предварительного синтеза соответствующих количеств компонентов, размолотых до наносостояния (CuO, BaCO<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (подробности цепочек технологического процесса

#### Секция 4

в данной работе не рассматривались), после отжига и охлаждения их в течение 6 часов, получены исследуемые образцы. Дальнейший отжиг образцов керамики, производился в печи дериватографической установки при температуре  $T = 777$  К, в среде насыщенного кислорода с последующим охлаждением. Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометрическом комплексе, использовался электронный микроскоп.

Результаты исследований: а) дериватографические исследования определили характер изменения структуры за счет фазовых переходов б.) автором-исполнителем проанализированы результаты исследования и теоретические физико-химические положения явления сверхпроводимости [1,2], конкретизированы и дополнены, сделанные ранее выводы [3,]

1. Высокотемпературные сверхпроводники. Под ред. Нельсона М, Уитхема Т, Джорджа М.М., Мир. 1988
2. Дж. Бардин. Физика о физике. Изд. Знание М 1975
3. Морфологические исследования мартенситной поверхности образцов ВТСП керамики состава 1-2-3, полученных ранее из наношхты. Гнатюк-Данильчук Л.П. Материалы VI Международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (ФППК-2010), посвященной памяти академика Г.В. Курдюмова, 16-19 ноября 2010 года, Черноголовка.

### ГЛАВНАЯ ТЕМА ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Гнатюк-Данильчук Л.П.

*Московский Открытый Государственный Университет,  
ул. Павла Корчагина, д.22, Москва Р.Ф.  
[k.lvbkf34446@personal-mail.ru](mailto:k.lvbkf34446@personal-mail.ru)*

Историческое развитие дало академическим наукам свою терминологию, свои системы ценностей, отделяющие их друг от друга. Но нанонаука дает ученым возможность объединить системы, языки, методы и объекты исследований. По словам ученого Стива Джарветсона {«нанонаука» представляет собой «перекресток» многих научных дисциплин.}. [1]

Материаловедение, технические науки, физика	> < ^	Химия и биология
Электроника, Вычислительная техника Информационные технологии		

Важным этапом развития нанотехнологий является этап объединения достоинств подходов в организации самосборки органических молекул. На этой основе имеем успехи в молекулярной электронике при изготовлении одномерных химических датчиков, или самоорганизующихся двумерных структур на кремниевых подложках, например чипы для запоминающих устройств, дисплеи, солнечные батареи и т.п.

А что означает на данный момент использование солнечных батарей для человечества? Это производство экологически чистой и безопасной, дешевой, доступной энергии, а отсюда возможное выживание в эпоху явно выраженного явления синергизма окружающей среды, когда ухудшения экологии усиливают друг друга, приводя к ускорению общего процесса.

Использование ГЭС, как показала практика, приводят к нарушению экосистемы региона, а это: связано с затоплением обширных территорий, заболачиванию земель, изменениями климата в худшую сторону, гибелью рыбы у плотин.

Использование АЭС приводит к радиационному загрязнению, в эпоху, когда рынок не видит дисбаланса между выбросами в атмосферу углеродосодержащих газов и возможностью природы его связывать, отводя вред. (А уж вред от сжигания природного топлива экономистов вообще не интересует.) Экологи бьют тревогу при увеличении содержания углекислого газа в атмосфере и требуют переходить на альтернативные источники энергии (ветровую, солнечную, геотермальную). Все это могло бы остановить повышение температуры атмосферного воздуха, и, как следствие таяние льдов, подъем уровня мирового океана, катастрофические наводнения, уменьшение количества пресной воды. *Необходимо искать новые мощные источники, энергия которых измерялась бы тераваттами.*

Ядерные и термоядерные реакции Солнца являются источником 165000 тераватт энергии в день, когда для реализации всех потребностей человеческого сообщества необходимо только 20 тераватт. Необходимо создание нестандартной системы передачи электроэнергии на огромные расстояния с использованием современных достижений в нанотехнологии. Это кратчайшее содержание доклада.

## СОЛЬВАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НЕКОТОРЫХ АССОЦИИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Щербаков В.В., Артемкина Ю.М., Короткова Е.Н.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*  
shcherb@muctr.ru

В широком интервале температур и концентраций проанализирована удельная электропроводность (ЭП) концентрированных водных растворов муравьиной, уксусной и пропионовой кислот. При повышении концентрации растворов их удельная электропроводность проходит через максимум, положение которого на оси концентраций не зависит от температуры. Существование максимума на концентрационных зависимостях удельной ЭП водных растворов ассоциированных (слабых) электролитов может быть связано с образованием в этих растворах сольватных комплексов, в которых на молекулу электролита приходится определенное число молекул растворителя – воды.

Наличие максимума на концентрационной зависимости удельной ЭП является характерной чертой растворов неассоциированных (сильных) электролитов и объясняется с использованием представлений о сольватации и ассоциации ионов в растворах. Предполагается, в частности, что в максимуме удельной ЭП все молекулы растворителя связаны в сольватных оболочках ионов, и дальнейшее повышение концентрации электролита приводит к существенному возрастанию ассоциации (и, соответственно, к снижению удельной ЭП), поскольку молекул растворителя уже не хватает для полной сольватации ионов.

Существование максимума на концентрационных зависимостях удельной ЭП водных растворов ассоциированных электролитов не может быть объяснено процессом ионной ассоциации, поскольку молекулы этих электролитов в концентрированных растворах практически полностью ассоциированы. Рассматриваемый максимум может быть связан с процессами межмолекулярной ассоциации в исследуемых растворах. Максимум удельной ЭП наблюдается в растворах HCOOH при концентрации  $\approx 6,5$  моль/л. В растворах уксусной кислоты концентрационный экстремум имеет место при содержании  $\text{CH}_3\text{COOH} \approx 3$  моль/л, а в растворах  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$  – при концентрации  $\approx 1,8$  моль/л.

Проведенные расчеты показывают, что в растворах муравьиной кислоты на одну молекулу электролита при концентрации  $C_{max}$ , отвечающей максимуму удельной ЭП, приходится 6 молекул воды, в растворах уксусной кислоты – 16, а в растворах пропионовой кислоты – 24. Можно предположить, что приведенные значения отвечают числам сольватации молекул ассоциированных электролитов в их водных растворах. При концентрациях электролитов, превышающих  $C_{max}$ , молекул воды уже не хватает для полной сольватации. В результате, в растворе начинают протекать процессы межмолекулярной ассоциации с образованием цепочечных ассоциатов в случае водных растворов муравьиной кислоты и димеров – в случае водных растворов уксусной и пропионовой кислот. Процессы межмолекулярной ассоциации не могут не оказать влияние на величину удельной проводимости рассматриваемых растворов, которая уменьшается с ростом концентрации в области межмолекулярной ассоциации рассматриваемых электролитов.

## СОЛЬВАТАЦИЯ НЕКОТОРЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ В АЦЕТОНИТРИЛЕ ПО ДАННЫМ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Артемкина Ю.М.<sup>1</sup>, Плешкова Н.В.<sup>2</sup>, Седдон К.Р.<sup>2</sup>, Щербаков В.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Королевский университет Белфаста, Белфаст, Великобритания*  
shcherb@muctr.ru

В интервале температур 20 – 65 °С измерена удельная электропроводность (ЭП) концентрированных ацетонитрильных растворов следующих ионных жидкостей (ИЖ):

- 1-бутил-3-метилимидазолий бис{(трифторметил)сульфонил}амид (ИЖ-I);
- 1-бутил-3-метилимидазолий трифторметансульфонат (трифлат) (ИЖ-II);
- 1-октил-3-метилимидазолий трифлат (ИЖ-III);
- 1-бутил-3-метилпиридиний бис{(трифторметил)сульфонил}амид (ИЖ-IV).

При повышении концентрации удельная ЭП всех исследованных ИЖ в ацетонитриле (АН) проходит через максимум. В исследованном интервале температур величина максимальной удельной ЭП  $\kappa_{max}$  концентрированных растворов ИЖ занимает промежуточное значение между максимальной ЭП водных растворов неассоциированных и ассоциированных электролитов. При этом:

$$\kappa_{max}(\text{ИЖ-I}) > \kappa_{max}(\text{ИЖ-II}) > \kappa_{max}(\text{ИЖ-IV}) > \kappa_{max}(\text{ИЖ-III}).$$

Как следует из полученных данных, положение максимума удельной ЭП исследованных концентрированных растворов ИЖ в АН на оси концентраций не зависит от температуры, т.е. характер

концентрационной зависимости удельной ЭП ионных жидкостей в АН совпадает с аналогичными зависимостями для водных растворов ассоциированных (слабых) электролитов. Максимум удельной ЭП растворов исследованных ИЖ в АН наблюдается при концентрациях 1,2 – 1,5 моль/л. Существование максимума на концентрационных зависимостях удельной ЭП растворов исследованных ИЖ в АН, как и в случае водных растворов ассоциированных электролитов, может быть связано с процессами межмолекулярной ассоциации в рассматриваемых растворах. Проведенные нами расчеты показывают, что в исследованных растворах на одну молекулу ИЖ при концентрации, отвечающей максимуму удельной ЭП, приходится 10 – 12 молекул АН (ИЖ-I), 8 молекул АН (ИЖ-II), 14-16 молекул АН (ИЖ-III) и 10-12 молекул АН (ИЖ-IV). Можно предположить, что приведенные выше величины отвечают числам сольватации ИЖ в ацетонитриле. Совпадение чисел сольватации ИЖ-I и ИЖ-IV обусловлено тем фактом, что эти ионные жидкости имеют одинаковый анион (бис {(трифторметил)сульфонил}амид) и близкие по размеру катионы (1-бутил-3-метилимидазолий и 1-бутил-3-метилпиридиний). Увеличение длины углеродной цепи (от бутильной до октильной) в трифторсульфонатах 1-алкил-3-метилимидазолия приводит к увеличению числа сольватации примерно в 1,5 раза.

В разбавленных растворах ИЖ молекула растворителя хватает для сольватации ионов и удельная ЭП повышается с ростом концентрации ИЖ. При концентрации ИЖ, превышающей 1,5 моль/л молекул растворителя уже не хватает для полной сольватации ионов ИЖ. В результате, в растворе начинают протекать процессы ассоциации. Процессы ассоциации сказываются на величине удельной проводимости рассматриваемых растворов ИЖ в АН, которая уменьшается с ростом концентрации в области  $C \geq 1,5$  моль/л.

### ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ДОФАМИНА С МЕДЬЮ(II) В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Вандышев В.Н.<sup>1</sup>, Леденков С.Ф.<sup>2</sup>, Молчанов. А.С.<sup>2</sup>

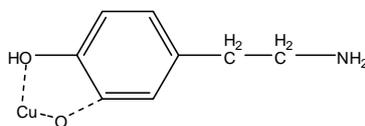
<sup>1</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново vandychev@isuct.ru

Дофамин или 2-(3,4-дигидроксифенил)этиламин в живых организмах выполняет функции нейромедиатора и адренергического гормона. Благодаря наличию в молекуле дофамина трех донорных центров (две гидроксигруппы и аминогруппа) он способен образовывать комплексные соединения с ионами биометаллов. Потенциометрическим методом было исследовано комплексообразование дофамина с ионами меди (II) в водно-спиртовых растворах, содержащих от 0 до 0,8 мол. долей этанола. Проводили титрование гидрохлорида дофамина раствором гидроксида натрия. В ходе эксперимента измеряли ЭДС электрохимической цепи:

стекл. эл-д | NaClO<sub>4</sub>, Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>Dop·HCl, NaOH, X<sub>EtOH</sub> || X<sub>EtOH</sub>, KCl<sub>насыщ.</sub> | AgCl, Ag

Измерительная ячейка была защищена атмосферой аргона. Калибровку электродной пары проводили по растворам хлорной кислоты с известной концентрацией ионов [H<sup>+</sup>]. На основе анализа данных, полученных в серии потенциометрических титрований, было установлено, что в растворах образуется не менее пяти комплексов вида [Cu<sub>x</sub>H<sub>y</sub>Dop<sub>z</sub>], где (x:y:z=1:0:1; 1:0:2; 1:1:1; 1:2:2; 1:1:2). Были рассчитаны ступенчатые константы устойчивости lgK<sub>уст</sub> комплексов, которые были найдены равными 15,57; 6,67; 11,16; 8,56 и 5,48 соответственно (водный раствор, 298К). Предполагаемая структура комплексного иона [CuHDop]<sup>+</sup> приведена на рисунке.



Таким образом, влияние растворителя на устойчивость различных комплексных частиц не одинаково. Дифференцирующее влияние этанола на устойчивость моно- и бис-лигандных комплексов неоднократно отмечалось ранее. Этот эффект характерен для протолитических растворителей и растворителей с низкими донорными числами. Вероятная причина этого эффекта заключается в перераспределении электронной плотности в координационной сфере под воздействием растворителя. Влияние растворителя на комплексообразование было рассмотрено с позиций сольватационно-термодинамического подхода. Были измерены энтальпии растворения и кислотной диссоциации гидрохлорида дофамина в системе вода-этанол. На основе полученных термохимических данных были рассчитаны энтальпийные характеристики сольватации лиганда HDop<sup>-</sup> в водно-спиртовых растворителях. Проанализированы сольватационные характеристики центрального иона. Сделан вывод, что рост устойчивости медных комплексов дофамина в этанольных растворителях обусловлен, главным образом, ослаблением сольватации координируемых функциональных групп лиганда, то есть десольватацией фенольных гидроксигрупп.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (2009-2013гг., госконтракт № 02.740.11.0253

**НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО КОМПЛЕКСА  
ЖЕЛЕЗА(III) С ЭТИЛЕНДИАМИНДИАНТАРНОЙ КИСЛОТОЙ**

Роговцов А.А., Трунова Е.К.

*Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины,*

*Киев, Украина*

*arogovtsov044@rambler.ru*

На сегодняшний день сложно представить себе развитие современной науки, техники, биотехнологии, медицины, сельского хозяйства без использования наноматериалов и нанотехнологий. В тоже время, широкомасштабному внедрению наноматериалов и связанных с ними нанотехнологий препятствует, прежде всего, отсутствие эффективных методов получения биологически активных наноматериалов в промышленных объемах и по доступным ценам. Решение последней задачи особенно важно при использовании наночастиц в биосистемах, где наиболее приемлемыми формами восприятия биогенных металлов живой клеткой являются комплексопаты металлов.

Для получения наноконплексов применяют реакции обмена и гидролиза. Продуктами реакции являются ультрадисперсные системы с развитой поверхностью и, соответственно, избыточной свободной энергией, что обуславливает необходимость стабилизация частиц с целью повышения их агрегативной устойчивости. В качестве стабилизаторов, как правило, используют ПАВ, природные и синтетические высокомолекулярные соединения. Основным недостатком получения наносистем является широкое распределение по размерам образующихся наночастиц. В связи с этим актуальной задачей является поиск новых путей формирования монодисперсных систем с контролируемым размером наночастиц.

Известно, что комплексы 3-d металлов с этилендиаминдиантарной кислотой (edds) являются биологически активными соединениями и применяются в сельском хозяйстве и медицине как препараты, ликвидирующие микроэлементозы в живых организмах. Как правило, данные комплексопаты получают обменной реакцией неорганических солей металлов с edds в водных растворах. При этом размеры комплексных частиц невозможно проконтролировать в силу высокой скорости протекающей реакции при эквимолярном соотношении компонентов.

Нами впервые был синтезирован наноконплекс Fe(III) с edds из свежесажженного золя гидроксида железа, полученного путем диссолюционной пептизации. Варьируя концентрацию, температуру, pH раствора и/или соотношение компонентов, можно получать как истинные растворы, так и ультрамикроретерогенные системы. Экспериментально установлены условия получения системы с размером частиц Feedds 28 нм. Исследование на распределение частиц по размеру проводили на приборе Malvern Zetasizer NanoZS. Исходя из полученных результатов, можно заключить, что система является монодисперсной, т.к. содержание частиц с размером 28 нм составляет 99.96%. Система стабильна в диапазоне pH 5,5 - 8.5 и в широком диапазоне концентраций ( $1 \cdot 10^{-1}$  -  $1 \cdot 10^{-3}$  М). Кроме того, при концентрации металла 6 – 8 мас.%, система является тиксотропно – обратимой, а как известно, степень дисперсности системы при тиксотропных превращениях не изменяется. Поскольку сама edds обладает поверхностной активностью, то в стабилизации данная дисперсная система не нуждается, следовательно, частицы самопроизвольно не коагулируют.

**КОМПЛЕКСЫ Sn(IV) С АРОИЛГИДРАЗОНАМИ БЕНЗ-(4-ДИМЕТИЛАМИНОБЕНЗ-)АЛЬДЕГИДОВ  
КАК МОДИФИКАТОРЫ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ЛИПОПОЛИСАХАРИДОВ  
*RAHNELLA AQUATILIS***

Шматкова Н.В.<sup>1</sup>, Сейфуллина И.И.<sup>1</sup>, Скоклюк Л.Б.<sup>2</sup>, Варбанец Л.Д.<sup>2</sup>

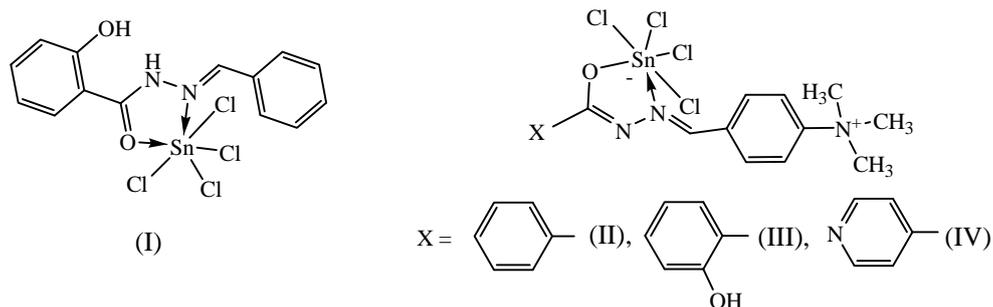
<sup>1</sup>*Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, Одесса, Украина*

<sup>2</sup>*Институт микробиологии и вирусологии им. Д.К. Заболотного НАН Украины, Киев  
nshmatkova@ukr.net*

Среди широкого спектра биологической активности липополисахаридов (ЛПС) особое значение приобретают их токсичность и пирогенность. Эти свойства препятствуют широкому применению этих биополимеров в медицинской практике в качестве препаратов для иммуностимулирующей терапии. Одним из способов изменения эндотоксических свойств ЛПС, является их химическая модификация, в частности координационными соединениями гидразонов, которые благодаря наличию в них различных функциональных групп и низкой токсичности являются для этого эффективными соединениями.

В качестве модификаторов ЛПС *Rahnella aquatilis* 96U037(ЛПС-37) были исследованы комплексы тетраоксида олова – (I-IV), полученные впервые взаимодействием SnCl<sub>4</sub> с 2-гидроксибензоил-гидразоном бензойного альдегида и бензоил-(2-гидроксибензоил-, изоникотиноил)гидразонов

4-диметиламинобензальдегида в ацетонитриле, состав и строение которых доказаны совокупностью физико-химических методов исследования, в том числе рентгено-структурным анализом (I, III).



Модификацию ЛПС-37 комплексами I-IV проводили по разработанной методике смешением рассчитанных объёмов предварительно приготовленных рабочих растворов ЛПС (в ДМСО) и I-IV ( $H_2O:DMCO = 1,2:1$ ) так, чтобы соотношение в молях было  $v(ЛПС) : v(I-IV) = 1 : 20$  ( $M(ЛПС) \sim 20000$  моль/л). Получение модифицированных продуктов доказано методом ИК спектроскопии сравнением их спектров и исходного ЛПС-37.

Установлено, что в результате модификации, все исследованные образцы полностью утратили антигенную активность, как в гомологических, так и в гетерологических системах, что также может свидетельствовать о взаимодействии I-IV с определенными группами ЛПС, входящими в состав антигенной детерминанты. Модификация комплексом (II) не только привела к исчезновению пирогенного эффекта исходного ЛПС, но и снизила его токсичность (токсичность ЛПС-37 составляет 75 мкг/мышь, при введении 100 мкг ЛПС-37(II) все исследованные животные выжили). Таким образом установлено, что химическая детоксикация ЛПС-37 позволяет сохранить его положительные свойства, устранить пирогенность и токсичность. Это будет способствовать расширению применения ЛПС при конструировании вакцин нового поколения.

### THE NICOTINIC ACID DERIVATIVES AND CORRESPONDING TIN (IV) COMPLEXES AS INHIBITORS OF *SALMONELLA ENTERITIDIS* GROWTH

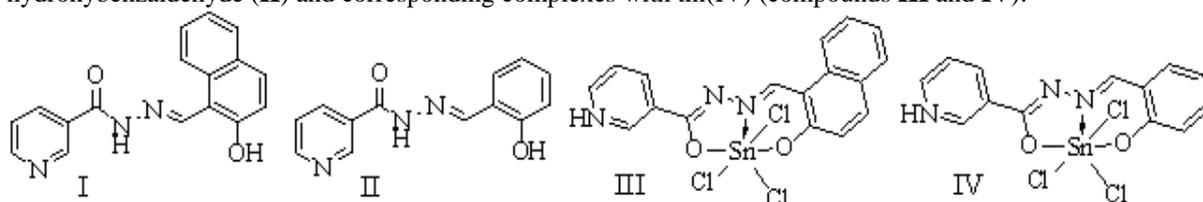
Shmatkova N.V., Zinchenko O.Yu., Seifullina I.I.

*The Odessa National Mechnykov University, Odessa, Ukraine*  
nshmatkova@ukr.net

Etiological structure of human infectious diseases is changing at the moment. This situation is complicated by the lack of effective chemotherapeutical means and appearance of the multi-resistant bacterial strains. One of perspective ways for microbial resistance overcoming is chemical synthesis of important biological molecule derivatives which can substitute normal molecules in key metabolic ways. Nicotinic acid is one of the essential compounds for aerobic organisms taking part in aspiration process and this is the reason for undiminishing interest of researchers to its analogues [1].

It has been shown recently that nicotinoilhydrazones and their complexes effectively suppress the Gram-positive bacteria growth. In this work we have studied the influence of mentioned compounds on *Salmonella enteritidis* biomass increase. Many *Salmonella* strains require nicotinic acid for their growth [2] we supposed that the addition of its derivatives to the nutrient medium can cause some effects in growing culture.

The objects of our study were nicotinoilhydrazone 2-hydroxy-1-naphthaldehyde (I), nicotinoilhydrazone 2-hydroxybenzaldehyde (II) and corresponding complexes with tin(IV) (compounds III and IV):



*S. enteritidis* var. *Issatchenko* has been used as the test-strain. The inhibitory activity of studied compounds have been detected by standard method of serial dilutions. Four rows of 5 tubes with bacterial cells containing final concentrations of 0 (control), 25, 50 or 100  $\mu M$  of the agent were tested. Each variant was studied in three independent experiments. Suspensions of microorganisms were incubated in the dark at 37 °C for 18 h. To assess the amount of growth, the turbidity at 540 nm was monitored by use of UV-visible light spectrometer [3]. It was showed that compounds I-III at the maximal concentration completely inhibited the growth of test-strain.

The concentration decrease reduced inhibition effect but it was significant (more than 50 %) at 50  $\mu$ M for compounds **I** and **II**. Further concentration decrease resulted in effect decay. Compound **IV** demonstrated the most significant effect (growth decay around 60 %) at the minimal of studied concentrations and we observed reverse effect-concentration dependence.

Thereby it was demonstrated that studied nicotinoilydrazones effectively inhibit the *S. enteritidis* growth and can be considered perspective antimicrobial agents. The possible mechanisms of their action concern perhaps the participation in NAD synthesis where these compounds can substitute normal niacin.

1. *Basic and clinical pharmacology* / Ed. by BG Katzung.–Appleton and Lange: San Francisco, 1995, **2**, 225-320.
2. T. Watanabe T. *J. General Microbiology*, 1990, **22**, 102-112.
3. *Справочник по микробиологическим и вирусологическим методам исследования* / Под ред. М.О.Биргера. – М.: Медицина, 1972, 175-177.

#### **ПРИМЕНЕНИЕ ПРИСАДОК НА ОСНОВЕ ДИСКОТИЧЕСКИХ МЕЗОГЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕХАНОАКТИВАЦИЕЙ, В УЗЛАХ ТРЕНИЯ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОЙ ТЕХНИКИ**

Терентьев В.В.<sup>1</sup>, Лапшин В.Б.<sup>1</sup>, Аكوпова О.Б.<sup>2</sup>, Субботин К.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГОУ ВПО «Ивановская государственная сельскохозяйственная академия им. академика Д.К. Беляева», Иваново Россия

<sup>2</sup>ГОУ ВПО «Ивановский государственный университет, НИИ наноматериалов», Иваново, Россия  
[vladim-terent@yandex.ru](mailto:vladim-terent@yandex.ru)

В узлах трения сельскохозяйственной техники в настоящее время используется значительное количество пластичных смазочных материалов. Однако вязкостно-температурные и противоизносные свойства серийных смазок во многих случаях не удовлетворяют требованиям эксплуатации. Поэтому исследователи постоянно ведут поиск высокоэффективных смазок, позволяющих в первую очередь обеспечить высокую износостойкость и длительный ресурс узла трения. Перспективным направлением в этой области является использование в качестве присадок к серийным смазкам дискотических мезогенных присадок – длинноцепочечных карбоксилатов меди, полученных механоактивацией исходного сырья в измельчителях центробежного типа.

Карбоксилаты меди в настоящее время традиционно получают методом сплавления (ЛМ 609-404510-89), позволяющим получать до 33 % конечного продукта. Синтез в дезинтеграторе позволяет получать до 90 % более чистого конечного продукта. Первая ступень механоактивации предшествует разрушению. Под действием сил, не превышающих предела прочности исходных компонентов, формируются зоны остаточных напряжений, обусловленные статическим сдвигом атомов из своих «нормальных» позиций: кристаллическая решетка искажается, изменяются межмолекулярные расстояния и их взаимная ориентация в структуре. На второй ступени, характеризуемой изотермическим процессом, образуется новая поверхность, сопровождаемая рядом физических и химических явлений. На третьей ступени происходит тонкое измельчение, которое влечет за собой изменение поверхностной энергии вещества. В результате этого скорость протекания реакций увеличивается, и время получения конечного продукта значительно снижается. Авторами был проведен ряд исследований, полученных механоактивационным методом длинноцепочечных карбоксилатов меди в смеси с синтетическим солидолом, применительно к узлам трения сельскохозяйственной техники. Использование смеси миристана меди с солидолом в подшипниковых узлах культиватора КБМ-4,2 позволило снизить износ втулок в среднем на 17 %. При этом удельный износ втулок культиватора составил для солидола без присадки  $6 \cdot 10^{-3}$  г/га, солидола с миристаном меди, полученным механоактивацией  $5 \cdot 10^{-3}$  г/га. Таким образом, применение данных присадок к серийным смазочным материалам позволяет повысить ресурс подшипниковых узлов и снизить затраты на эксплуатацию почвообрабатывающей техники.

#### **ПРОТИВООПУХОЛЕВАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСА ХЛОРИДА ПЛАТИНЫ(II) С 5-АМИНО-1-ФЕНИЛТЕТРАЗОЛОМ**

Серебрянская Т.В.<sup>1</sup>, Богданов А.А.<sup>2</sup>, Гапоник П.Н.<sup>1</sup>, Касьяненко Н.А.<sup>2</sup>, Ивашкевич О.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет,  
Санкт-Петербург, Россия [serebryanskaya.t@gmail.com](mailto:serebryanskaya.t@gmail.com)

Поиск новых противоопухолевых агентов среди комплексных соединений платины и платиновых металлов является одной из приоритетных задач современной бионеорганической химии. Ранее показано, что цитотоксическая активность комплексов хлорида платины(II) с N-замещенными тетразолами, содержащими гидрофобные заместители в тетразольном цикле, сопоставима с таковой цисплатина и карбоплатина [1].

В данной работе изучены противоопухолевые свойства комплекса *cis*-[Pt(ФАТ)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]-H<sub>2</sub>O (ФАТ – 5-амино-1-фенилтетразол), полученного взаимодействием тетрахлоороплатинита калия с двумя эквивалентами ФАТ в 1М водном растворе соляной кислоты. Состав, строение и физико-химические свойства полученного комплекса охарактеризованы методами эмиссионного спектрального анализа, масс-спектрометрии, ВЭЖХ, <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии в диапазоне 4000—50 см<sup>-1</sup>, а также рентгенофазового и термического анализа. В результате определения антипролиферативной активности комплекса *cis*-[Pt(ФАТ)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]-H<sub>2</sub>O в отношении ряда линий опухолевых клеток человека показано, что цитотоксичность данного соединения в отношении чувствительных к действию цисплатина клеточных линий сопоставима с проявляемой цисплатином, а в отношении резистентных линий превышает ее.

Строение продуктов взаимодействия комплекса *cis*-[Pt(ФАТ)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]-H<sub>2</sub>O с высокомолекулярной ДНК было изучено в растворе методами УФ-спектроскопии, кругового дихроизма, низкоградиентной вискозиметрии, динамического двойного лучепреломления. В результате показано, что соединение *cis*-[Pt(ФАТ)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]-H<sub>2</sub>O взаимодействует с молекулами ДНК в растворе с образованием бифункциональных комплексов за счет координации по позиции N7 гуанина. Комплексообразование *cis*-[Pt(ФАТ)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]-H<sub>2</sub>O с ДНК вызывает изменение конформационных параметров макромолекулы схожее с тем, что происходит при взаимодействии ДНК с цисплатином в аналогичных условиях эксперимента.

В результате исследования противоопухолевой активности *cis*-[Pt(ФАТ)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]-H<sub>2</sub>O *in vivo* на мышцах с асцитной формой карциномы Эрлиха показано, что данное соединение не проявляет острой токсичности в дозах до 60 мг/кг, что существенно превышает максимальную переносимую дозу для цисплатина (12 мг/кг). Внутривенное введение данного тетразолсодержащего комплекса в дозе 7,5 мг/кг в течение пяти дней позволило увеличить продолжительность жизни животных на 32 % по сравнению с контролем.

1. Ю.С. Головкин, Т.В. Серебрянская, Вад.Э. Матулис, П.Н. Гапоник, О.А. Ивашкевич, Доклады НАН Беларуси, 2010, **54**, 83–89

## СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ АРХИТЕКТУРЫ НА ОСНОВЕ ТИОЦИАНАТА ИТТРИЯ

Петросьянц С.П., Илюхин А.Б., Доброхотова Ж.В., Новоторцев В.М.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия*  
petros@igic.ras.ru

В супрамолекулярной химии краун-эфиры используются для создания внешнесферных аддуктов, которые возникают в результате нековалентного связывания, водородных связей, π-π стэкинга или гидрофобных взаимодействий с комплексами металлов. В предыдущих работах, собранных в [1], показано влияние краун-эфира (18-crown-6) и его комплексов [M(18-crown-6)]<sup>+</sup> на структурные особенности роданидных (галогенидных) комплексов индия и скандия, а также их супрамолекулярных ансамблей с макроциклами. В настоящей работе синтезированы и структурно охарактеризованы молекулярные и анионные комплексы - гидрат акватиоцианата иттрия, его ассоциаты с 18-crown-6 и катионными комплексами [K(18-crown-6)]<sup>+</sup>, в которых наглядно проявляется влияние ассоциации и полимеризации на структурное разнообразие координационных форм иттрия.

Взаимодействием [Y(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>(NCS)<sub>3</sub>]-H<sub>2</sub>O (**1**) с краун-эфиром (18-crown-6) и KNCS в метаноле получены [Y(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(NCS)<sub>3</sub>]-1.5(18-crown-6) (**2**), [K(18-crown-6)(H<sub>2</sub>O)<sub>1.25</sub>]<sub>2n</sub>{[K(18-crown-6)]<sub>2</sub>[Y(NCS)<sub>6</sub>]}<sub>n</sub>-n(NCS) (**3**) и [K(18-crown-6)(H<sub>2</sub>O)<sub>0.64</sub>]{[K(18-crown-6)(THF)<sub>0.44</sub>MeOH<sub>0.56</sub>]<sub>2</sub>[Y(NCS)<sub>6</sub>]} (**4**).

В мономерном комплексе **1** иттрий имеет координационное число (КЧ) 8 и координационный узел YO<sub>5</sub>N<sub>3</sub>, водородные связи объединяют комплексы в каркас. Структура **2** содержит centrosymmetric ансамбли [Y(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(NCS)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>(18-crown-6)<sub>3</sub>, образованные посредством водородных связей. Геометрия координационного полиэдра молекулярного комплекса иттрия в составе **2** - одношапочная тригональная призма (КЧ 7). Особенность структуры **2** состоит в том, что четыре атома кислорода периферийной молекулы 18-crown-6 являются акцепторами четырех атомов водорода двух молекул воды координированных одним атомом металла, а оставшийся атом водорода вообще не образует ВС.

В структуре **3** анионы [Y(NCS)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> и катионы [K(18-crown-6)]<sup>+</sup> формируют полимерные 1-D цепочки (-Y-NCS-K-)<sub>n</sub>. В гексатиоцианатных анионах в **3** и **4** иттрий имеет октаэдрическое окружение. Исследованы особенности термического поведения образцов **1** и **2**. Показано влияние супрамолекулярной ассоциации на исключительно низкий (65-103 °С) температурный интервал удаления координированных молекул воды в **2**. Окислительная деструкция ацидо-лигандов в **1** и **2** проходит однотипно, конечный продукт (700 °С) – Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Президента Российской Федерации по поддержке ведущих научных школ (НШ-8503.2010.3) и целевых программ фундаментальных исследований Президиума РАН и ОХНМ РАН.*

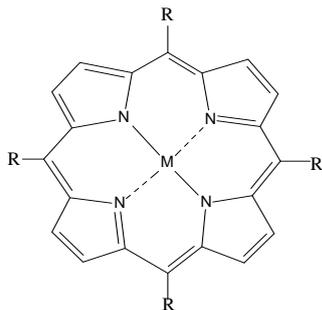
1. С.П. Петросьянц, А.Б. Илюхин. *Коорд. химия*, 2010, **36**, 99-106.

## СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ТЕТРААРИЛПОРФИРИНАТОВ Co(II) И Co(III)

Чижова Н.В., Мамардашвили Н.Ж.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
nvc@isc-ras.ru

Интерес к синтезу и исследованию металлокомплексов порфиринов с переменной валентностью вызван возможностью их использования в качестве химических сенсоров, катализаторов окислительно-восстановительных процессов, фотохромных материалов. В настоящей работе спектрофотометрическим методом исследовано взаимодействие 5,10,15,20-тетрафенилпорфина (1), 5,10,15,20-тетра-(4-метоксифенил)порфирина (2) и 5,10,15,20-тетра-(4-хлорфенил)порфирина (3) с ацетатом кобальта(II) в диметилформамиде.



- M=H<sub>2</sub>, R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (1),  
 M=H<sub>2</sub>, R=C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-OCH<sub>3</sub> (2),  
 M=H<sub>2</sub>, R=C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-Cl (3),  
 M=Co(II), R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (4),  
 M=(Cl)Co(III), R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (5),  
 M=Co(II), R=C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-OCH<sub>3</sub> (6),  
 M=(Cl)Co(III), R=C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-OCH<sub>3</sub> (7),  
 M=Co(II), R=C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-Cl (8),  
 M=(Cl)Co(III), R=C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-Cl (9).

Установлено, что реакция комплексообразования соединения 1 с Co(OAc)<sub>2</sub> (мольное соотношение реагентов 1:10) в кипящем ДМФА проходит за 20 с и приводит к 5,10,15,20-тетрафенилпорфиринату Co(II) (4). При введении в *para*-положения бензольных колец тетрафенилпорфина метоксигрупп (+J – эффект) и атомов хлора (+C – эффект) скорость комплексообразования порфиринов 2 и 3 с ацетатом кобальта в ДМФА возрастает и соответствующие порфиринаты Co(II) (6,8) образуются в условиях, аналогичных комплексообразованию с 1, при нагревании реакционной смеси до температуры кипения растворителя. Соединения 4,6,8 устойчивы в растворе CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и твердом состоянии в течение длительного времени. При добавлении к растворам соединений 4,6 и 8 в диметилформамиде соляной кислоты (HCl) в течение 5 - 20 мин образуются порфиринаты (Cl)Co(III) (соединения 5,7,9). После выделения из реакционной среды полученные соединения устойчивы в твердом состоянии и в растворе CHCl<sub>3</sub>. Порфирин 1 и Co(OAc)<sub>2</sub> (мольное соотношение 1:10) в ДМФА при комнатной температуре в течение ~ 40 суток образует неустойчивый порфиринат Co(III), который при выделении из реакционной среды частично восстанавливается до комплекса в степени окисления +2. Полученные соединения (4-9) идентифицированы методами элементного анализа, электронной абсорбционной, ИК- и ЯМР <sup>1</sup>H - спектроскопии.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 10-03-90000-Бел\_а) и Седьмой рамочной программы Евросоюза (Seventh Framework Programme of the European Community for Research, Technological Development and Demonstration Activities, IRSES-GA-2009-247260).

### ВЛИЯНИЕ ПИРРОЛЬНОГО БРОМЗАМЕЩЕНИЯ В ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНЕ НА КИНЕТИКУ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С СОЛЯМИ МЕТАЛЛОВ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

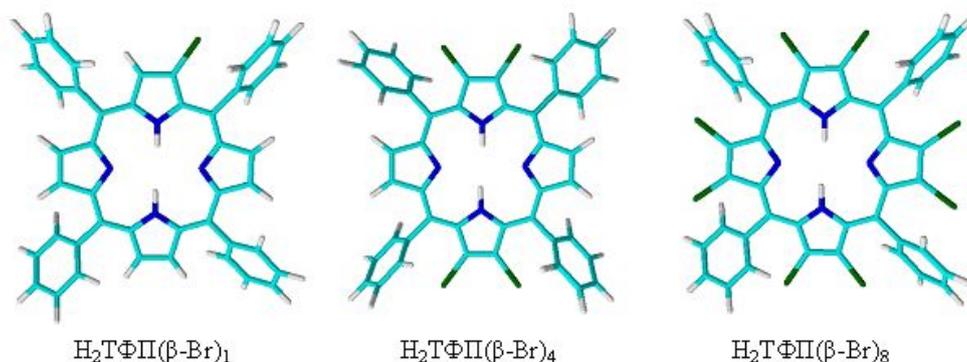
Мальцева О. В., Чижова Н.В., Мамардашвили Н.Ж.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
ovt@isc-ras.ru

В данной работе впервые исследовано влияние тетрабромзамещения в β-положениях тетрафенилпорфина на его координационные свойства в реакции с ацетатом цинка (II) и ацетатом меди (II) в диметилформамиде. Изменения в молекулярной структуре тетрафенилпорфина, в данном случае 2-бром-5,10,15,20-тетрафенилпорфирин, 2,3,12,13-тетрабром-5,10,15,20-тетрафенилпорфирин и 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетрафенилпорфирин, оказывают сильное влияние на скорость и механизм реакции комплексообразования: H<sub>2</sub>TФП(X)<sub>m</sub> + [MA<sub>2</sub>(DMFA)<sub>m-2</sub>] → MTФП(X)<sub>m</sub> + 2HA,

где  $MA_2(DMFА)_{m-2}$  - сольват соли металла с координационным числом  $m$  в среде растворителя ( $M = Zn^{2+}, Cu^{2+}$ ),  $A$  – анион соли,  $X$  – электронодонорный или электроноакцепторный заместитель.

Установлено, что при переходе от  $H_2TФП(Br)_1$  к  $H_2TФП(Br)_4$  зависимость скоростей образования



комплексов от природы металла уменьшается. Так, если соотношение  $k_v^{Cu(OAc)_2} / k_v^{Zn(OAc)_2}$  для  $H_2TФП(Br)_1$  в ДМФА равно 8, то для  $H_2TФП(Br)_4$  оно составляет 5. Образование  $ZnTФП(Br)_8$  и  $CuTФП(Br)_8$  в той же среде при 278 К протекает мгновенно. Предложен механизм реакции комплексообразования. Установлено, что электронодонорные ДМФА и Ру являются удобной средой для проведения реакции комплексообразования с  $\beta$ -бромзамещенными порфиринами по сравнению с протондонорными растворителями.

В докладе будут приведены более детальные сравнительные данные по эффективным константам скорости и оценочные значения энергии и энтропии активации реакции координации.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 10-03-90000-Бел\_a) и Седьмой рамочной программы Евросоюза (Seventh Framework Programme of the European Community for Research, Technological Development and Demonstration Activities, IRSES-GA-2009-247260)*

#### ФИЗИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С ПИРИДИНАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ АНТИОКСИДАНТНЫЕ ФЕНОЛЬНЫЕ ФРАГМЕНТЫ

Шпаковский Д.Б.<sup>1</sup>, У.Яохуань<sup>1</sup>, Чередниченко К.А.<sup>1</sup>, Тарасевич Б.Н.<sup>1</sup>, Шевцова Е.Ф.<sup>2</sup>, Мелешонкова Н.Н.<sup>1</sup>, Милаева Е.Р.<sup>1,2</sup>, Чукичева И.Ю.<sup>3</sup>, Кучин А.В.<sup>3</sup>

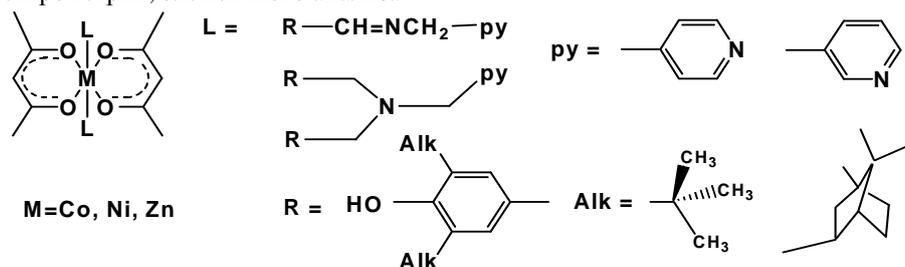
<sup>1</sup> Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка, Россия

<sup>3</sup> Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия [dmshpak@mail.ru](mailto:dmshpak@mail.ru)

Производные 2,6-диалкилфенолов широко применяются в качестве антиоксидантов - ингибиторов образования свободных радикалов в процессах окисления субстратов синтетического и природного происхождения. Выбор редокс-активных пendants обусловлен биомиметическими особенностями 2,6-дизамещенных фенолов, моделирующих природные системы, в частности, токоферолы, тирозин или тироксин, которые вовлечены в радикальные биохимические процессы и играют важную роль в клеточном гомеостазе, а также препараты на основе пиридинов, в частности, *мексидол*.

Целью настоящей работы являлся синтез серии ацетилацетонатных комплексов металлов на основе новых пиридинов, содержащих фрагменты 2,6-диалкилфенолов. В работе синтезированы ацетилацетонаты Co, Ni, Zn с замещенными пиридинами в качестве аксиальных лигандов. Полученные координационные соединения Co, Ni, Zn охарактеризованы данными ИК, ЯМР спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии, элементного анализа.



Окисление соединений до соответствующих феноксильных радикалов изучено методом ЭПР. Активность производных 2,6-диалкилфенолов как ловушек свободных радикалов оценивали с помощью ДФПГ-теста.

Определены кинетические параметры восстановления ДФПГ ( $E_{\text{акт}}$ ,  $EC_{50}$ ,  $IC_{50}$ , порядок реакции). Исследовано влияние данных соединений на пероксидное окисление липидов гомогенатов мозга крыс линии Wistar и выживаемость нейронов коры мозга крыс (МТТ тест).

Основными факторами, вносящими вклад в механизм антиоксидантного действия, являются число фенольных групп в молекуле и природа металла в комплексе. Низкая токсичность этой серии веществ позволяет рассматривать их как перспективные кандидаты цито- и нейропротекторов в условиях окислительного стресса.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (11-03-01165, 11-03-01134, 10-03-01137), Программа № 9 ОХНМ РАН «Медицинская химия».

### ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ ТАУТОМЕРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ МЕРКАПТОЗАМЕЩЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ

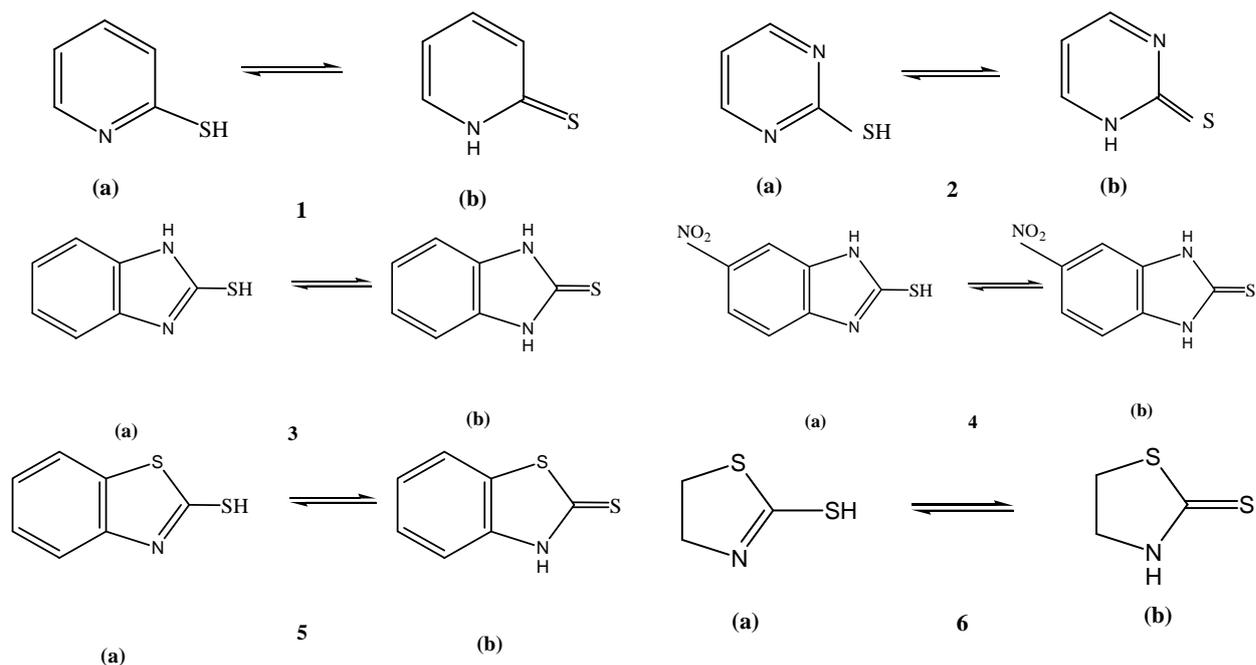
В.Ю.Тюрин<sup>1</sup>, А.В.Долганов<sup>2</sup>, Н. Хаджилиадис<sup>3</sup>, С.К.Хаджикакоу<sup>3</sup>, Е.Р.Милаева<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Россия, Москва, 119991, Ленинские горы, д.1, стр.3

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Россия, Москва, 119991, ул. Вавилова, д.28

<sup>3</sup>Университет Иоаннины, Химический факультет, Иоаннина, Греция

Методами ЦВА и дифференциальной пульсирующей вольтамперометрии (DPV) изучены электрохимические свойства гетероциклических лигандов **1-6** в  $CHCl_2$  и ДМФА.



Результаты электрохимического исследования позволяют сделать вывод о том, в какой таутомерной форме находятся лиганды **1-6**.

Соединения **1, 2** существуют в растворе в форме **b** и в анодной области на ЦВА наблюдаются две необратимые одноэлектронные волны, соответствующие N-центрированному окислению с последующей быстрой химической стадией, и окислению образовавшегося продукта.

Соединения **3-6** существуют в виде таутомеров **a**. На ЦВА **3-6** в анодной области наблюдается одна волна, отвечающая окислению SH-группы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (09-03-00743).

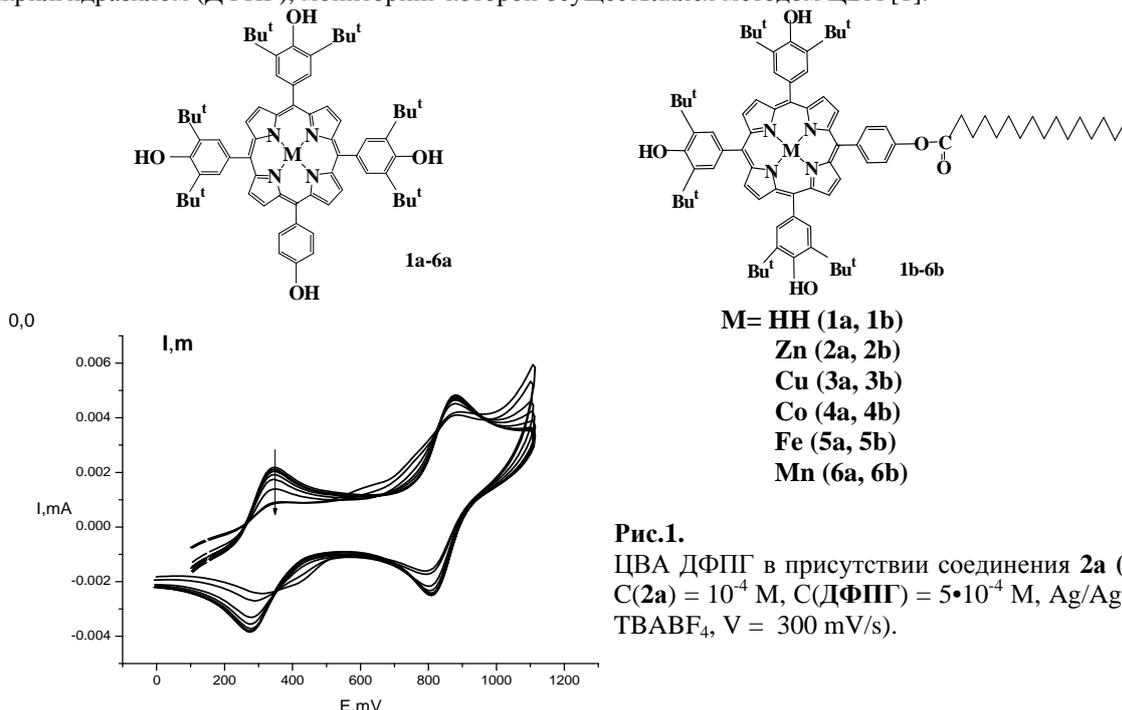
## ИЗУЧЕНИЕ АНТИОКСИДАНТНЫХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ С 2,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛФЕНОЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ДФПГ-ТЕСТА

Чжан Цзинвэй<sup>1</sup>, Тюрин В.Ю.<sup>1</sup>, Долганов А.В.<sup>2</sup>, Милаева Е.Р.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Россия, Москва,  
119991, Ленинские горы, д.1, стр.3

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Россия, Москва,  
119991, ул. Вавилова, д.28 timofei@mail.ru

Антиоксидантная активность порфиринов **1a-6a**, **1b-6b** с 2,6-ди-трет-бутилфенольными заместителями изучена по скорости отрыва атома водорода в реакции со стабильным радикалом 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом (ДФПГ), мониторинг которой осуществлялся методом ЦВА [1].



На ЦВА ДФПГ в присутствии данных соединений наблюдается падение значения тока в пике волны восстановления радикала (рис.1), что позволяет построить кинетические кривые и оценить антиоксидантную активность данных металлопорфиринов. Показано, что антиоксидантная активность данных соединений зависит от природы металла и наличия остатка пальмитиновой кислоты в молекуле.

1. В.Ю. Тюрин, А.В. Долганов, У Яохуань, Е.Р. Милаева. *ДАН*, 2011, **436**, 1-3.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (09-03-00743).*

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КРИОГЕЛЕЙ ХИТОЗАНА С РАДИОСТРОНЦИЕМ В ПРИРОДНЫХ СРЕДАХ И ТЕХНОГЕННЫХ РАСТВОРАХ

Велешко И.Е.<sup>1</sup>, Никоноров В.В.<sup>2</sup>, Велешко А.Н.<sup>1</sup>, Румянцева Е.В.<sup>1</sup>, Кильдеева Н.Р.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>РНЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина, Москва, Россия  
[acaesar@bk.ru](mailto:acaesar@bk.ru)

Выделение <sup>90</sup>Sr<sup>2+</sup> играет важную роль в процессах переработки радиоактивных отходов, реабилитации природных вод, а также в аналитической практике и при экологическом мониторинге. Благодаря ряду уникальных свойств биополимер хитозан находит широкое применение при решении вопросов защиты окружающей среды. Известно, что эффективность сорбента определяется его общей сорбционной

емкостью и скоростью достижения равновесных значений сорбции. Поэтому основными задачами при создании сорбентов с заданными сорбционными свойствами являются направленное конструирование структуры сорбента, обеспечивающее доступность сорбционно-активных групп, и функционализация полимера. Ковалентное сшивание хитозана в водных растворах глутаровым альдегидом (ГА), приводит к формированию непрерывной сетки геля, придающей ему дополнительную прочность. Проведение гелеобразования при отрицательных температурах позволяет добиться стабилизации пористой структуры и получения сверхмакропористых криогелей, поры которых сообщаются. Такие криогели благодаря гидрофильности и высокопористой структуре способны удерживать значительное количество растворов различного химического состава и обеспечивают высокие кинетические и динамические характеристики. Для изучения сорбции  $^{90}\text{Sr}^{2+}$  использовали криогели на основе ковалентно-сшитого ГА хитозана, дополнительно модифицированного пиридоксаль-5-фосфатом (КХТЗ-ПФ). Образцы криогелей были получены в лаборатории криохимии биополимеров ИНЭОС РАН. Сорбционная способность КХТЗ-ПФ исследована в статическом и динамическом режимах при pH=9.0. Определены кинетические, термодинамические и диффузионные параметры сорбции  $^{90}\text{Sr}^{2+}$ . Показано, что кинетическое равновесие в системе устанавливалось за 10-15 мин. Наибольшее значение коэффициента распределения ( $K_d$ ) для  $^{90}\text{Sr}^{2+}$  на КХТЗ-ПФ, равное 2700 мл/г, соответствует  $[^{90}\text{Sr}(\text{NO}_3)_2] = 5.6 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Для оценки энергии взаимодействия сорбата с сорбентом получена изотерма сорбции и рассчитана полная статическая обменная емкость (ПСОЕ)  $^{90}\text{Sr}^{2+}$ . Экспериментально установленная величина ПСОЕ на КХТЗ-ПФ достигала 30.3 ммоль  $^{90}\text{Sr}^{2+}$  на 1 г сухого сорбента. Значение химического потенциала  $\Delta G^0$  оказалось равным -7.03 кДж/моль. Высказано предположение, что высокая сорбционная способность КХТЗ-ПФ по отношению к  $^{90}\text{Sr}^{2+}$  связана не только с наличием фосфатных групп в составе пиридоксальфосфата, но и особенностями надмолекулярной структуры образующегося комплекса металла с модифицированным хитозаном в щелочной среде. На основании экспериментальных данных предложен метод сорбционной очистки растворов с низким содержанием солей от  $^{90}\text{Sr}^{2+}$ . Установлено, что при пропускании более 200 колоночных объемов через фильтрационную колонку с КХТЗ-ПФ  $^{90}\text{Sr}^{2+}$  практически не вымывался. При этом расход сорбента составлял 0.42 г/л. Сорбент КХТЗ-ПФ может быть рекомендован для выделения и концентрирования  $^{90}\text{Sr}^{2+}$  из низкосолевых техногенных растворов и природных сред.

#### ГЕТЕРОФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПЛЕКСОВ СО(II), NI(II), CU(II), ZN(II) И ФЕНИЛПРОПИЛПИРИДИНА С ПАРАМИ УГЛЕВОДОРОДОВ

И.С. Цурупа, П.А. Манорик, В.М.Гребенников, Л.М.Погорелая, А.В.Шульженко  
 Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАНУ, г. Киев, просп. Науки 31  
 igortsurupa@ukr.net

Для решения ряда экологических и технологических проблем необходимы современные дешевые малогабаритные и пригодные к интеграции в информационные сети сенсоры для определения в воздухе и других газовых смесях паров ароматических и алифатических углеводородов. Предложенные на сегодня чувствительные к этим анализатам покрытия химических сенсоров такие, например, как дифеноксифосфазен, полимеры различного состава, органо-неорганические композиты и, в особенности, графит, достаточно чувствительны к этим анализатам, но не селективны и не способны к их дифференциации. Сложность решения проблемы селективности к этим анализатам обусловлена отсутствием в их молекулах (бензола, толуола, гексана, т.д.) функциональных групп, способных к образованию химических связей с рецепторными группами чувствительного покрытия. Поэтому использование слабых гидрофобного и стеклинга взаимодействий между молекулами анализата и рецепторными группами чувствительного покрытия для селективного распознавания молекул анализата является одним из перспективных путей решения этой проблемы.

Были синтезированы координационные соединения (КС) Со(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) с лигандом 4-(3-фенилпропилпиридином), содержащим фенилпропильную рецепторную группу) состава  $\text{ML}_n\text{X}_m$  (где M=Со, Ni, Cu, Zn; L= 4-(3-фенилпропилпиридин), n=2,4; m=2,4; X= Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Ac<sup>-</sup>). С использованием спектральных методов и метода РСА установлен состав и строение этих соединений в растворах и твердой фазе.

Чувствительные покрытия наносили на поверхность электродов пьезокварцевого резонатора (ПКР) из растворов КС в этаноле, дихлорэтаноле либо из суспензий, полученных из этих растворов диспергированием в них разных по своей природе образцов мезопористого диоксида титана или кремнезема. Морфологию поверхности электродов ПКР и сформированных на их поверхности чувствительных покрытий исследовали с использованием электронной микроскопии. Исследовано гетерофазное взаимодействие нанесенных на поверхность электродов ПКР чувствительных покрытий (индивидуальных КС и их композитов) с парами толуола, бензола, этилбензола, о-, м-, п-ксилола, гексана и циклогексана. Установлено, что КС имеют значительно более высокую чувствительность к ароматическим углеводородам, чем к алифатическим, например,  $K_{\text{сел}}(\text{бензол/гексан}) = 5 - 50$ , а в ряде случаев даже  $> 100$ . Селективность в рамках ароматических углеводородов была значительно ниже, например,  $K_{\text{сел}}(\text{толуол/бензол}) = 3-5$ .

Установлено, что симметрия координационного полиэдра, а также число и взаимное расположение рецепторных групп значительно влияют на сенсорные характеристики (чувствительность, селективность, время отклика, релаксации) содержащих КС чувствительных покрытий. Показано, что чувствительность КС к о-, м-, п-ксилолу, этилбензолу, толуолу зависит от природы и расположения алкильных групп в молекулах аналитов. Результаты исследований весовым методом сорбционной способности к толуолу полученных из монокристаллов КС кристаллических образцов разной дисперсности показали, что чувствительность кристаллов к аналиту (толуолу) является функцией их размера (их удельной поверхности): при уменьшении их размеров (то есть при увеличении  $S_{\text{уд}}$ ) чувствительность возрастает. Методами РФА та РСА установлено, что связывание молекул аналита кристаллами КС происходит без изменений кристаллической решетки, то есть только на поверхности кристаллов. Это согласуется с результатами расчетов, показавшими полное отсутствие в кристаллах этих КС любых полостей и каналов. Следовательно гетерофазное взаимодействие молекул аналитов с кристаллами КС происходит только на их поверхности путем образования лабильных гидрофобных аддуктов за счет гидрофобных и стеклинг взаимодействий поверхностных гидрофобных рецепторных групп (фенилпропильных) с молекулами аналитов.

Результаты исследований методом СЕМ морфологии поверхности как индивидуальных чувствительных покрытий (состоящих только из кристаллов КС), так и разных по качественному и количественному составу композиционных покрытий (КС/ $\text{TiO}_2$ , КС/ $\text{SiO}_2$ ), показали, что увеличение чувствительности КС к аналитам в составе композита связано с увеличением эффективной поверхности взаимодействия комплекса с молекулами аналита.

Таким образом исследованные КС являются перспективными для использования в составе чувствительных покрытий сенсоров для селективного определения ароматических и алифатических углеводородов.

#### ПРОТОНИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕТИОНИНА С МЕДЬЮ (II) И НИКЕЛЕМ (II)

Бондарева Л.П., Григорова Е.В., Корниенко Т.С.  
ГОУВПО «ВГТА», Воронеж, Россия  
e-mail larbon@mail.ru

Незаменимая кодируемая аминокислота метионин необходима для синтеза биологически активных соединений, липидного обмена других аминокислот, применяется в качестве пищевой добавки как индивидуальное соединение, так и в комплексах с металлами. Изучение равновесий в системе аминокислота – катион металла наиболее часто проводят потенциометрическим и спектрофотометрическим методами, позволяющими определять состав раствора без смещения химического равновесия и рассчитывать константы равновесия реакций.

В работе доказано существование, установлен состав и рассчитаны константы протонированных комплексов метионина с  $\text{Cu}$  (II) и  $\text{Ni}$  (II). Для определения числа частиц в растворе регистрировали спектры поглощения в УФ- и видимой области для серии растворов с постоянной суммой общих молярных концентраций катиона металла и лиганда и использовали метод определения общего числа частиц в равновесном растворе, основанный на зависимости светопоглощения от числа молекул соответствующего типа.

В системе метионин – медь (II) на зависимости величины интенсивности светопоглощения от состава растворов наблюдается один экстремум, положение которого позволило предположить состав полученного соединения как  $[\text{Cu}(\text{met})_4]^{2+}$ . Положение экстремумов на аналогичной зависимости для системы метионин – никель(II) свидетельствует об образовании двух соединений состава  $[\text{Ni}(\text{met})_4]^{2+}$  и  $[\text{Ni}(\text{met})]$ . Присутствие одного типа поглощающих частиц для системы метионин –  $\text{Cu}$ (II) и двух типов

для системы метионин – Ni(II) подтверждено графическим методом определения числа частиц в растворе, основанным на матричном анализе.

Образование новых соединений подтверждено также изменением вида ИК-спектров, на которых отсутствуют полосы поглощения в области 1550 и 1410 см<sup>-1</sup>, а также в области 2100 см<sup>-1</sup>. Первое обстоятельство свидетельствует о том, что связь металла с аминокислотой осуществляется через карбоксильную группу, из второго сделан вывод, что соединение не имеет структуры биполярного иона.

Расчет констант устойчивости полученных соединений произведен с использованием метода Бьеррума. Значения lgK для [Cu(met)<sub>4</sub><sup>2+</sup>] составляет 6,5 для [Ni(met)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> и [Ni(met)] - 4,2 и 3,04 соответственно.

Экспериментально установлено, что при добавлении к раствору метионина с концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствора сульфата меди с концентрацией 0,03 моль/дм<sup>3</sup> образуется осадок метионината меди. Совпадение формы спектров, полученных на ИК-Фурье спектрометре, свидетельствует о присутствии комплексного соединения одного состава, как в растворе, так и в осадке. В то же время, при смешивании раствора сульфата никеля с раствором метионина в различных соотношениях образование осадка не происходит. Поэтому метионин целесообразно применять в качестве осадителя для разделения меди и никеля в растворе и для извлечения меди в виде комплексного соединения.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы, государственный контракт № П1041.*

#### МЕЖФАЗНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) В СИСТЕМЕ КАРБОКСИЛЬНЫЕ ИОНООБМЕННИКИ - РАСТВОР АМИНОКИСЛОТЫ

Овсянникова Д.В.<sup>1</sup>, Бондарева Л.П.<sup>1</sup>, Селеменев В.Ф.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Государственная технологическая академия, г. Воронеж, Россия

<sup>2</sup>Государственный университет, г. Воронеж, Россия  
odv80@bk.ru

Состав и устойчивость смешанных комплексов меди(II) с алифатическими аминокислотами в фазе ионообменника зависит от pH и концентрации компонентов раствора. Ранее было установлено, что при увеличении концентрации металла-комплексобразователя одновременно возрастают энергетические затраты системы на формирование соответствующих пространственных структур, что приводит к снижению устойчивости ионообменных комплексов на карбоксильных сорбентах.

В настоящей работе изучено взаимодействие ионов метионина с аминокарбоксильным полиамфолином АНКБ-35 в медной и никелевой формах. В равновесном растворе контролировали водородный показатель, концентрацию метионина и катионов металла, для фазы ионообменника в медной форме до и после сорбции аминокислоты снимали спектры в инфракрасной области.

Изотермы сорбции метионина, полученные методом переменных концентраций, на медной форме АНКБ-35 из кислой и щелочной сред позволили установить, что при сорбции катионов аминокислоты происходит выделение катионов меди(II) из ионообменника в раствор. Сделано предположение о том, что элюирование происходит по механизму ионного обмена: катион аминокислоты частично замещает катион металла. При взаимодействии метионина в форме аниона с АНКБ-35(Cu<sup>+2</sup>) ионы меди(II) в раствор выделяются в следовых количествах. Вероятно, в данной системе сорбция аминокислоты происходит с образованием достаточно устойчивых смешаннолигандных комплексов меди в фазе ионообменника без элюирования катиона металла в раствор. ИК-спектры поглощения катионообменника АНКБ-35 из растворов различной кислотности подтвердили образование комплексов. Таким образом, из кислых растворов происходит ионообменная сорбция метионина на АНКБ-35 с элюированием катионов меди(II) в равновесный раствор, из щелочных растворов метионин поглощается с образованием смешаннолигандных комплексов меди в фазе ионообменника.

При взаимодействии катионов и анионов метионина с никелевой формой АНКБ-35 происходит сорбция аминокислоты с одновременным вытеснением катионов никеля и образованием комплексов в растворе.

Сравнение взаимодействия метионина с АНКБ-35 в медной и никелевой формах позволили установить, что из кислых растворов метионин сорбируется в сравнительно равных количествах на обеих формах аминокарбоксильного полиамфолита, однако устойчивость соединений в фазе ионообменника выше для никелевой формы. При взаимодействии кислого раствора метионина с медной и никелевой формой АНКБ-35 катионы металлов десорбируют в раствор. На никелевой форме значение сорбционной обменной емкости выше, чем на медной. Таким образом, АНКБ-35 в медной форме может быть использован как для элюирования катионов металлов, содержащихся в смоле, так и для сорбции аминокислоты из раствора изменением кислотности исходного раствора метионина.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы, государственный контракт № П1041.*

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ИОНООБМЕННИКАМИ.

Полуляхова Н.Н.

*Кубанский государственный технологический университет, Краснодар, Россия*  
[polulyahovann@rambler.ru](mailto:polulyahovann@rambler.ru)

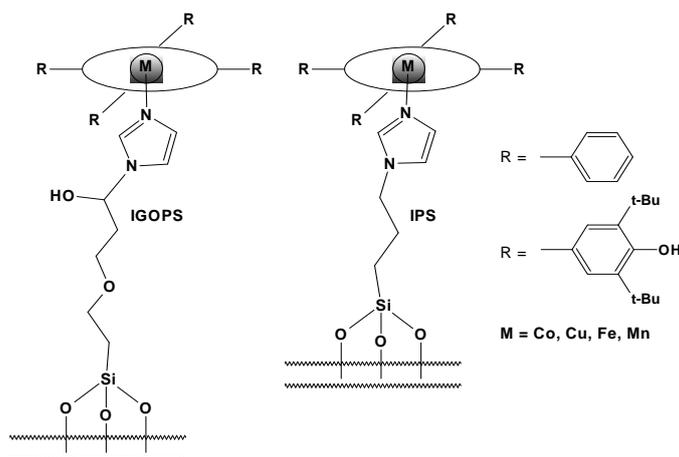
Создание на основе гидроксидов металлов ионообменных материалов, позволяющих за счет высоких емкостных и кинетических характеристик осуществить глубокую очистку технологических стоков от токсичных ионов, является важной задачей. Приведем данные по изучению сорбции комплексных ионов  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  совместно осажденным гидроксидом (СОГ) магния и алюминия (удельная поверхность  $137 \text{ м}^2/\text{г}$ , общий объем пор  $0.36 \text{ см}^3/\text{г}$ ). Изучение сорбционной емкости сорбента на основе СОГ проводили в статических условиях по стандартным методикам. В опытах использовали гранулы сорбента диаметром 3 мм, в качестве сорбатов использовали  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , которые характеризуются высокой устойчивостью и практически не гидролизуются в водных растворах, в том числе и имеющих щелочную реакцию среды. Навески образцов адсорбентов по 2 г помещались в колбы с модельным стоком объемом  $0.25 \text{ дм}^3$ . Измерения проводились через каждые 12 ч. За равновесную была принята концентрация, установленная через 48 ч. Опыты, проведенные в широком диапазоне концентраций модельных стоков, показали, что изотермы сорбции  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  имеют выпуклый вид, однако начальный участок их, наиболее важный для инженерных приложений, практически линеен. Следует отметить, что принципиальных различий в поведении ионов  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  не обнаружено (значения  $E$ , ммоль  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/\text{г}$  СОГ: сорбция-0.66; 0.53; 0.4; десорбция-0.54; 0.36; 0.35). Исследование эквивалентности ионного обмена показало, что в обмене участвуют не только анионы, но и катионы щелочных металлов, при этом образуются смешанные гексацианоферраты Mg-K. Детальный анализ статических экспериментов показал, что в изучаемых условиях смешанный гексацианоферрат (II) K-Mg образуется только при  $\text{pH} < 10.5$ , а гексацианоферрат (III) K-Mg при  $\text{pH} < 9.5$ . В процессе ионного обмена значения  $\text{pH}$  растворов повышаются и когда они достигают указанных выше предельных значений, дальнейшее фазовое превращение прекращается, при этом стадия обычного ионного обмена сохраняется. Её можно наблюдать в динамических условиях эксперимента. Стадия образования новых фаз является медленной, но её можно реализовать в сорбционном процессе (в реакторах периодического действия). Значения  $\text{pH}$  растворов при этом следует поддерживать ниже предельно допустимых уровней. Образование новой фазы подтверждено результатами рентгенофазового анализа. ИК спектр продукта сорбции ионов  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  СОГ при  $\text{pH} > 10$  включает полосу поглощения при  $2100 \text{ см}^{-1}$ , которую можно отнести к колебаниям гексацианоферрат (III) иона, однако в ИК-спектре продукта сорбции при  $\text{pH}$  исходного раствора ниже 9 наблюдаются две полосы поглощения при  $2170 \text{ см}^{-1}$  и  $2100 \text{ см}^{-1}$ , что характерно для мостиковых групп - CN-, свойственных смешанному гексацианоферрату. Расщепление полос в спектре  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  носит более сложный характер, что, вероятно, может быть связано с частичным окислением кислородом воздуха железа (II) в комплексе. Как показали исследования, сорбция исследуемых ионов  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  на синтезированном сорбенте происходит в диапазоне значений  $\text{pH}$  от 2 до 11, концентрация гексацианоферрат-ионов на выходе не превышает  $0.020\text{-}0.050 \text{ мг}/\text{дм}^3$ , что значительно меньше норм ПДК ( $0.1 \text{ мг}/\text{дм}^3$ ).

## ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ БИОМИМЕТИКОВ НА ОСНОВЕ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ НА МАТРИЦЕ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ С 2,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛФЕНОЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Герасимова О.А., Шпаковский Д.Б., Милаева Е.Р.

*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*  
[olgagerasimova@inbox.ru](mailto:olgagerasimova@inbox.ru)

Изучена каталитическая активность иммобилизованных на поверхность силикагеля мезо-тетраakis(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)порфиринов и мезо-тетрафенилпорфиринов Fe(III), Mn(III), Co(II) и Cu(II). Иммобилизация металлопорфиринов осуществлялась за счет образования координационной связи с имидазолом модифицированного силикагеля, (имидазолпропилсиликагель - IPS, имидазол 3-(глицидилоксипропил)силикагель - IGOPS).



Биомиметическая активность иммобилизованных порфиринов изучена в окислении углеводородов (циклооктан, циклогексан, циклооктен, циклогексен, стирол)  $\text{NaIO}_4$  [1],  $\text{H}_2\text{O}_2$  [2] и  $\text{O}_2$  в присутствии аскорбиновой кислоты. Оценено влияние 2,6-ди-*трет*-бутилфенольных групп на периферии порфиринового кольца на каталитическую активность металлопорфиринов и механизм окисления углеводородов. Показано, что критическую роль имеет природа металла. Так, иммобилизованные на матрице порфирины Fe с 2,6-ди-*трет*-бутилфенольными группами (биомиметики гема) являются эффективными катализаторами, а порфирины Mn – выраженными антиоксидантами, порфирины Co(II) и Cu(II) не проявляют каталитической активности в процессах окисления углеводородов. Изучение механизма каталитического действия с помощью кинетических методов, ЭПР и УФ спектроскопии показывает образование интермедиата  $[\text{R}_4\text{P}^+\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]$ , ответственного за каталитическую активность.

1. E.R. Milaeva, O.A. Gerasimova, A.L. Maximov, E.A. Ivanova, E.A. Karachanov, N. Hadjiliadis, M. Louloudi. *Cat. Comm.*, 2007, **8**, 12, 2069-2073.
2. O.A. Герасимова, Д.Б. Шпаковский, Е.Р. Милаева, М. Лоулуди, Н. Хаджилиадис, *Вестн. Моск. Ун-та сер. 2 Химия*, 2007, **48**, 5, 322-328.

#### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДИСУЛЬФОФТАЛОЦИАНИНА КОБАЛЬТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Монахов И.О.<sup>1</sup>, Осипова Г.В.<sup>1</sup>, Агеева Т.А.<sup>1</sup>, Койфман О.И.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> НИИ Макрогетероциклов Ивановского государственного химико-технологического университета, Иваново, Россия

<sup>2</sup> Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
[tageeva@isuct.ru](mailto:tageeva@isuct.ru)

В настоящее время макрогетероциклы нашли реальное применение во многих областях науки, техники, медицины, поэтому идет интенсивный поиск систем и оптимальных условий, в которых бы эти соединения проявляли наибольшую активность. Одним из путей решения этой задачи является иммобилизация порфиринов и их аналогов на полимер-носитель, с целью придания им не только специфических свойств, но и усиления их за счет кооперативных взаимодействий в полимерных цепях, разделения активных центров, повышения стабильности тетрапиррольного фрагмента.

В связи с этим целью данной работы является закрепление дисульфопфталоцианина кобальта на полиакриламид. Выбор полиакриламида в качестве полимерной матрицы обусловлен его доступностью как индивидуального химического объекта, гидрофильностью, минимальным числом стадий, приводящих к его функционализации и закреплению на нем иммобилизуемого соединения.

Иммобилизация проводилась через метилольные производные полиакриламида, к которым возможно закрепление дисульфопфталоцианина кобальта. Прививка последнего данным образом позволяет отделить макрогетероциклическое соединение от основной полимерной цепи спейсером, который увеличивает степень свободы присоединенного фталоцианина и позволяет ориентировать его благоприятно по отношению к потоку реагентов. Иммобилизация, по-видимому, реализуется на электронейтральных гидрофильных центрах, способных участвовать в специфической сольватации, а также за счет координационного взаимодействия между функциональными группами полимера и металлофталоцианином.

С целью уменьшения количества стадий, приводящих к функционализации полиакриламида и закреплению на нем иммобилизуемого соединения, проведена совместная реакция метилолирования

полиакриламида и закрепления дисульфоталоцианина кобальта. В результате проведенных экспериментов были получены равномерно окрашенные полимерные образцы, которые затем многократно переосаждались и отмывались диметилформамидом. Наличие и количество связанного дисульфоталоцианина кобальта в образцах до и после промывки было определено на основании электронных спектров поглощения иммобилизованного фталоцианина.

Примечательно, что степень иммобилизации дисульфоталоцианина кобальта на полимер у образцов, полученных в одну стадию, выше, чем у образцов, полученных в две стадии, при одинаковом соотношении исходных реагентов. Причем значения характеристической вязкости первых значительно выше, чем у образцов, полученных в две стадии и сравнимы с характеристической вязкостью исходного полиакриламида. Из этого следует, что ведение процесса в одну стадию снижает возможное протекание побочных процессов в макромолекулах порфиринов-полимерных иммобилизаторов.

Таким образом, на основе дисульфоталоцианина кобальта могут быть получены новые функциональные полимерные материалы для создания высокоселективных катализаторов.

### СИНТЕЗ ПОРФИРИНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ ЛИГАНДОВ И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ

Печникова Н.Л., Любимцев А.В., Агеева Т.А., Сырбу С.А., Семейкин А.С.

*НИИ Макрогетероциклов Ивановского государственного химико-технологического университета,  
Иваново, Россия  
tageeva@isuct.ru*

Соединения ряда металлопорфиринов обладают такими уникальными свойствами, как каталитическая активность, специфические электрофизические свойства, высокая термостабильность, склонность к экстраординации. Это позволяет использовать эти соединения для включения в порфиринов-полимерные системы с целью придания им специфических свойств, определяемых металлокомплексами порфиринов. Одним из способов получения порфириносодержащих полимеров является сополимеризация порфиринов с другими мономерами традиционного типа. При этом порфирин встраивается периферическим заместителем непосредственно в растущую макромолекулярную цепь [1].

В связи с этим, нами было исследовано два пути получения металлокомплексов порфириносодержащих полимеров: 1) сначала получены порфириносодержащие полимерные лиганды, а затем по реакции координации с солями металлов получены их металлокомплексы; 2) первоначально по реакции комплексообразования с ацетатом меди синтезированы металлопорфирины, которые затем были использованы в реакции сополимеризации с метилметакрилатом (ММА). В качестве порфириновых мономеров по реакции алкилирования были получены 5-(4'-аллилоксифенил)-2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-диамилпорфин и 5-(3'-аллилоксифенил)-2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-диамилпорфин из соответствующих окси-фенилпорфиринов. Строение синтезированных порфиринов подтверждено данными элементного анализа, <sup>1</sup>Н ЯМР, электронной и ИК-спектроскопии.

С целью разработки методов получения металлосодержащих полимерных материалов исследованы спектральные особенности образования металлокомплексов меди 5-(4'-аллилоксифенил)-2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-диамилпорфина, а также 5-(3'-аллил-оксифенил)-2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-диамилпорфина и их сополимеров с ММА в ДМФА. Показано, что реакционная способность порфиринов при введении их в матрицу полимера меняется незначительно, а небольшое снижение скорости образования полимерных металлокомплексов обусловлено влиянием полимерного окружения. Также исследованы реакции сополимеризации медных комплексов с ММА в растворе, изучены молекулярно-массовые характеристики и спектральные характеристики полученных сополимеров. На основании сравнения двух способов получения металлокомплексов порфиринов-полимеров показано, что сополимеризация с металлокомплексами приводит к получению сополимеров с более низкой молекулярной массой.

Установлено, что в реакции сополимеризации безметалльные порфирины являются наиболее удобными сомономерами, чем металлопорфирины, так как наличие металла в координационном центре порфирина увеличивает вероятность возникновения побочных реакций в процессе сополимеризации [1].

*Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 11-03-1000 и 10-03-00967.*

1. О.И. Койфман, Т.А. Агеева. *Высокомолек. соед.*, Серия С, 2004, **46**, 2187-2215.

**ВЛИЯНИЕ КООРДИНИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ПЕРОКСИДА БЕНЗОИЛА В РЕАКЦИИ С ЦИНКОВЫМ КОМПЛЕКСОМ МЕЗО-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНА**

Глазкова М.Е.<sup>1</sup>, Агеева Т.А.<sup>1</sup>, Николаева О.И.<sup>1</sup>, Койфман О.И.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>НИИ макрогетероциклов Ивановского государственного химико-технологического университета, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
tageeva@isuct.ru

Порфирины и их металлокомплексы выполняют свои важнейшие биохимические функции в форме катион-радикалов и изопорфиринов. Установлено, что образование этих форм возможно при взаимодействии металлопорфиринов с органическими пероксидами в растворе [1,2]. Для уточнения механизма данного вида взаимодействия было изучено влияние различных координирующих добавок, таких как пиридин (Py) и метанол (CH<sub>3</sub>OH), на взаимодействие цинкового комплекса мезо-тетрафенилпорфирина (ZnTPP) с пероксидом бензоила (ПБ).

Основные закономерности процессов экстраординации различных металлокомплексов порфиринов, в том числе ZnTPP, подробно изложены в обзоре [3]. В соответствии с литературными данными, при экстраординации пиридина и метанола цинк мезо-тетрафенилпорфирином образуются экстракомплексы состава (Py)ZnTPP и (CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>ZnTPP. Спектрофотометрическим методом была исследована кинетика образования изопорфиринов указанных выше экстракомплексов. В ходе процесса наблюдаются характерные для образования изопорфиринов спектральные изменения, а именно, исчезают полосы поглощения в видимой области спектра, и появляются полосы поглощения в ближней ИК-области [4].

Анализ полученных данных позволяет сделать следующие выводы:

- введение дополнительного экстралиганда металлопорфирина значительно замедляет процесс образования изопорфирина, но не исключает его;
- скорость образования изопорфирина в присутствии координирующих добавок напрямую зависит от устойчивости образуемого экстракомплекса: чем выше константа устойчивости экстракомплекса металлопорфирина, тем ниже скорость образования изопорфирина.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (09-03-00927 и 11-03-01000) и программы ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы, ГК № 14.740.11.0268.

1. D. Dolphin, R.H. Felton, D.C. Borg, J. Fajer, Z. Muljiani, K. Rousseau. *Annals New York Academy of Sciences*, 1973, **206**, 177-197.
2. М.Е. Глазкова, Т.А. Агеева, О.И. Николаева, Ю.В. Румянцева, О.И. Койфман *Известия вузов. Химия и химическая технология*, 2011, **54**, вып. 3, 104-108.
3. Б.Д. Березин, О.И. Койфман. *Успехи химии*, 1980, **XLIX**, вып. 12, 2389-2417.
4. D. Dolphin, R.H. Felton, D.C. Borg, J. Fajer. *Journal of the American Chemical Society*, 1970, **92**(3), 743-745.

**ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛА В МЕДНЫХ КОМПЛЕКСАХ МЕТИЛФЕОФОРБИДА А НА ИХ РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ В ПРОЦЕССАХ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ВИНИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ**

Николаева О.И.<sup>1</sup>, Агеева Т.А.<sup>1</sup>, Романенко Ю.В.<sup>1</sup>, Гусева О.В.<sup>1</sup>, Койфман О.И.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>НИИ Макрогетероциклов Ивановского государственного химико-технологического университета, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
onik@isuct.ru

Наличие реакционноспособных функциональных групп на периферии тетрапиррольных макрогетероциклических соединений (МГЦС) позволяет использовать их для модификации полимеров и создания новых функциональных материалов на базе порфиринов. Производный природного металлопорфирина – хлорофилла *a* – метилфеофорбид *a* имеет в положении 2 макроцикла винильную группу, благодаря которой он способен вступать в реакции сополимеризации с различными виниловыми мономерами.

Ранее нами была разработана методика синтеза сополимеров метилфеофорбида *a* и метилметакрилата (ММА) в растворе тетрагидрофурана (ТГФ), в результате которой получены сополимеры, содержащие различное количество порфирина в макромолекуле [1]. На основании исследований влияния растворителей на растворимость и состояние метилфеофорбида *a* в индивидуальных и смешанных системах предложены оптимальные условия синтеза порфириносодержащих полимерных лигандов.

Исследована реакционная способность полученных порфиринопolyмеров в реакциях координации ацетатом меди в ДМФА, ТГФ. На основании кинетических исследований координации ацетата меди полученными порфиринопolyмерами и метилфеофорбидом *a* показано влияние полимерного окружения на реакционную способность тетрапиррольного МГЦС.

С целью определения устойчивости металлопорфирина в реакционной среде, в присутствии инициаторов радикальной полимеризации был получен медный комплекс метилфеофорбида *a* и изучены процессы взаимодействия его с пероксидом бензоила и динитрилом азобисизомаэляной кислоты (ДАК). Показано, что при больших избытках обоих инициаторов происходит деструкция медного комплекса метилфеофорбида *a* с разрушением макрогетероцикла, причем пероксид бензоила разрушает его значительно быстрее. При эквимолярном соотношении реагентов и 10-15-кратном избытке инициатора система порфирин-инициатор достаточно устойчива и разрушения металлопорфирина не происходит.

Исследованы особенности сополимеризации Cu-метилфеофорбида *a* с метилметакрилатом в присутствии ДАК. По сравнению с сополимерами, полученными с безметалльным порфирином, наблюдается снижение величин среднечисленных и средневесовых молекулярных масс сополимеров, связанное явно с возрастающей ролью участия радикала металлокомплекса в реакциях бимолекулярного обрыва, включая существенные стерические препятствия.

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что наличие металла в координационном центре порфирина оказывает влияние, как на протекание процесса сополимеризации, так и на свойства и характеристики полученных сополимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (09-03-00927 и 11-03-01000).

1. О.И. Николаева, Т.А. Агеева, С.Т. Рашидова, М.Е. Глазкова, О.И. Койфман. *Изв. Вузов. Химия и хим. технология*, 2010, **53**, вып. 12, 64-69.

## ДИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ БЕТАИНОВ КРАУНСОДЕРЖАЩИХ БУТАДИЕНИЛЬНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С КАТИОНАМИ МАГНИЯ И РЕАКЦИЯ [2+2]-ФОТОЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ

Ведерников А.И.<sup>1</sup>, Ушаков Е.Н.<sup>2</sup>, Кузьмина Л.Г.<sup>3</sup>, Алфимов М.В.<sup>1</sup>, Громов С.П.<sup>1</sup>

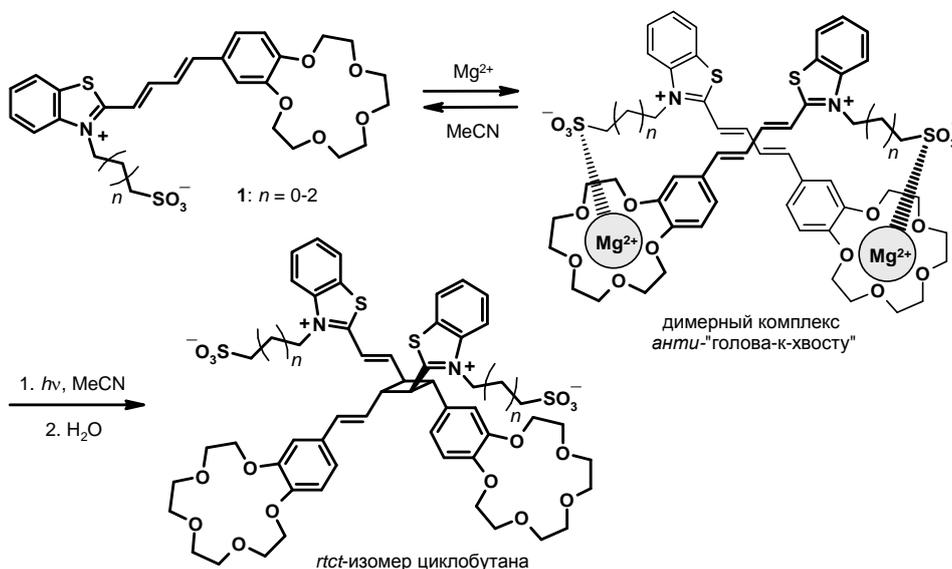
<sup>1</sup>Центр фотохимии РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

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

artem@photonics.ru

Разработан синтез бетаинов 15-краун-5-содержащих бутадиенильных красителей ряда 2-бензотиазола (**1**), содержащих *N*-сульфонатоалкильный заместитель. Строение красителей установлено методами спектроскопии ЯМР, УФ и РСА [1].



В MeCN максимум длинноволновой полосы поглощения (ДПП) красителей находится около 460 нм ( $\epsilon \sim 47000$ ). Взаимодействие красителей **1** с  $Mg(ClO_4)_2$  приводит к гипсохромному сдвигу ДПП до 42 нм и образованию димерных комплексов  $(1 \cdot Mg^{2+})_2$  благодаря координационной связи между сульфатной группой и катионом магния. Димерные комплексы организованы по типу *анти*-«голова-к-хвосту» и имеют очень высокую устойчивость ( $\log K_{2:2} > 7$ ). Они характеризуются гипсохромным сдвигом максимума флуоресценции (до 39 нм) и ее тушением более чем в 20 раз по сравнению со свободным красителем.

Облучение видимым светом растворов димерных комплексов приводит к быстрому исчезновению поглощения в области 460 нм, что обусловлено протеканием эффективной реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) (квантовый выход  $\sim 0.3$ ).

Таким образом, впервые продемонстрирована возможность управления направлением и эффективностью ФЦП производных 1,3-бутадиена с помощью супрамолекулярного подхода. Найденные закономерности могут быть использованы при создании систем оптической записи информации и молекулярных фотопереклюателей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской академии наук и РФФИ.

1. E.N. Ushakov, A.I. Vedernikov, M.V. Alfimov, S.P. Gromov. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2011, **10**, 15–18.

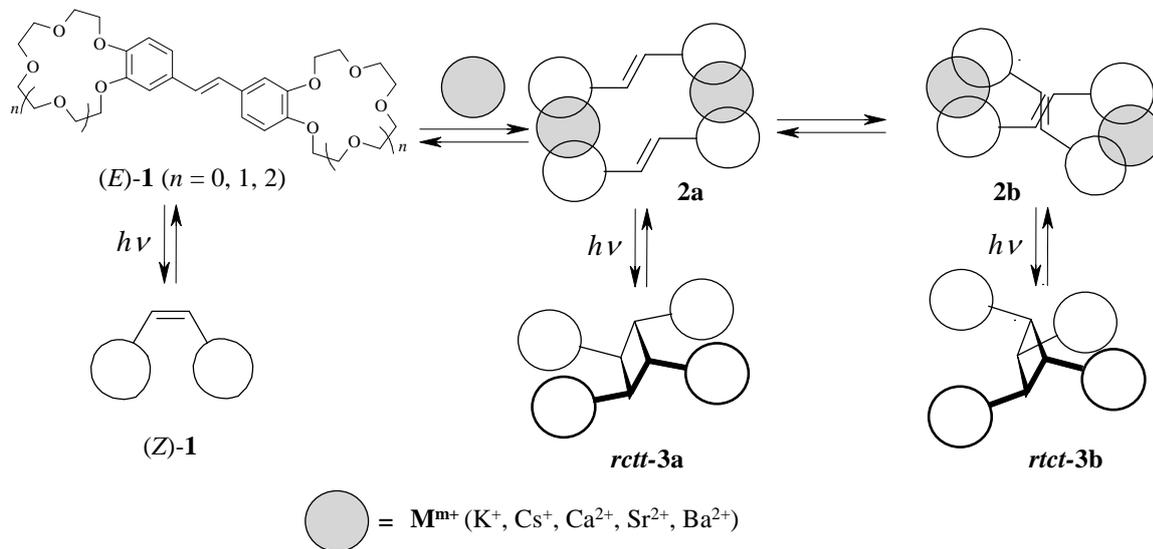
### СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОЕ [2+2]-ФОТОЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ В СЭНДВИЧЕВЫХ КОМПЛЕКСАХ БИСКРАУНСТИЛЬБЕНОВ С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

Лобова Н.А.<sup>1</sup>, Ведерников А.И.<sup>1</sup>, Кузьмина Л.Г.<sup>2</sup>, Алфимов М.В.<sup>1</sup>, Громов С.П.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Центр фотохимии РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия  
lobova@photonics.ru

Бискраунсодержащие стильбены **1** ( $n = 0 - 2$ ) образуют с катионами металлов прочные биссэндвичевые комплексы стехиометрии 2:2 (**2a,b**), в которых этиленовые фрагменты стильбенов сближены. Облучение таких комплексов УФ-светом приводит к осуществлению эффективной реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) с образованием симметричных производных циклобутана **3a,b**, и в отдельных случаях к электроциклической реакции (*Z*)-изомера **1** и появлению двух производных фенантрена (симметричного и несимметричного). Состав и соотношение компонентов фотолизатов зависят от размера краун-эфирного фрагмента в **1** и размера катиона металла.



Стереохимия основных продуктов реакции ФЦП – *rctt*-изомеров 1,2,3,4-тетракраунзамещенных циклобутанов – впервые подтверждена методом РСА, причем в кристалле циклобутановое кольцо находится в неплоской конформации.

Направленная фототрансформация бискраунстильбенов может быть использована при создании систем оптической записи информации и новых типов фотопереклюаемых молекулярных устройств.

Работа выполнена при поддержке Российской академии наук.

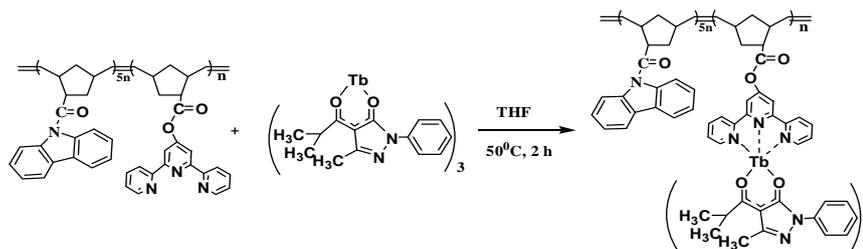
## ТЕРБИЙСОДЕРЖАЩИЙ СОПОЛИМЕР НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НОРБОРНЕНА. СИНТЕЗ, ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Рожков А.В., Басова Г.В., Бочкарев Л.Н., Абакумов Г.А.

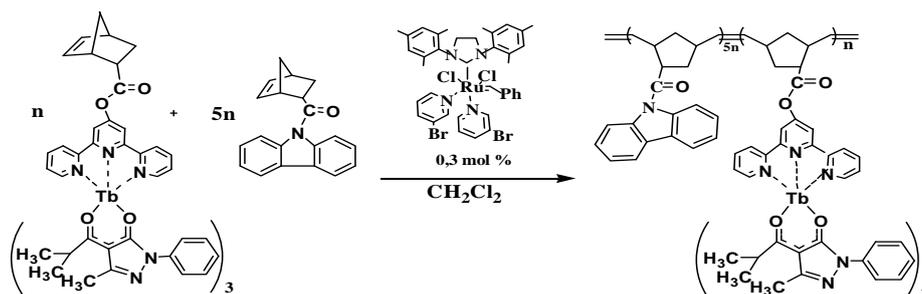
Институт металлургической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия

[iomcrozhkov@gmail.com](mailto:iomcrozhkov@gmail.com)

Тербийсодержащий сополимер, содержащий в боковых цепях карбазольные фрагменты и пиразолонатный комплекс тербия Tb(РМIP)<sub>3</sub> (РМIP = 1-фенил-3-метил-4-изобутирил-5-пиразолон), связанный терпиридиновыми «якорными» группами синтезирован двумя методами. Первый метод заключается в реакции комплекса Tb(РМIP)<sub>3</sub> с органическим сополимером, содержащим карбазольные и терпиридиновые группы:



Второй метод состоит в метатезисной сополимеризации карбазол- и тербийсодержащих мономеров с использованием катализатора Граббса III поколения:



Тербийсодержащий сополимер выделен с выходом 83-92 % и охарактеризован элементным анализом, ИК спектроскопией, ГПХ, ДСК, ТГА ( $\overline{M}_w = 28600$ , PDI = 1.81,  $T_g = 150^\circ\text{C}$ ,  $T_d = 320^\circ\text{C}$ ). В растворе и в тонкой пленке сополимер обладает интенсивной металл-центрированной фотолюминесценцией. Спектр электролюминесценции также содержит только полосы эмиссии иона тербия. Максимальная яркость модельного OLED устройства с конфигурацией ITO/Tb-сополимер(90 nm)/BATH(30 nm)/Alq<sub>3</sub>(30 nm)/Yb составила 100 Кд/м<sup>2</sup> при 21 В.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОБАЛЬТА(II) С ПРОТЕИНАЗАМИ *Candida albicans* В ГОМО- И ГЕТЕРОГЕННЫХ СРЕДАХ

Мухаметзянова А.Р., Кутырева М.П., Улахович Н.А.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия  
[alsumihametza@mail.ru](mailto:alsumihametza@mail.ru)

Патогенные вирусы, бактерии и грибы содержат ферменты, определяющие их активность. На поиске соединений и систем, воздействующих на них, основывается разработка современных лекарственных препаратов. Ионы биофильных d-металлов хорошо зарекомендовали себя в управлении каталитической активностью ферментов и используются в качестве составляющей фармагентов. В качестве модели были выбраны секреторные аспарагиновые протеиназы гриба *Candida albicans*: SAP4 (обеспечивает начальный этап развития кандидоза, адгезию к слизистой оболочке и колонизацию грибов) и SAP2 (обеспечивает разрушение тканевого барьера и проникновение возбудителей). Целью настоящей работы является

определение параметров комплексообразования иона  $\text{Co(II)}$  с секреторными аспарагиновыми протеиназами *Candida albicans* (*SAP C.alb*) в гомо- и гетерогенных средах. Оценено взаимодействие индуцируемой протеиназы с ионом  $\text{Co(II)}$  в растворе, рассчитаны константа устойчивости комплекса ( $\lg\beta=8.16\pm 0.04$ ) и состав (1:1). Предложен способ ковалентной иммобилизации индуцируемых и конститутивных протеиназ *SAP C.alb*. на нитратцеллюлозной мембране (НЦ). Установлено, что  $\text{CoCl}_2$  не сорбируется на НЦ мембрану, не содержащую *SAP C.alb*. Максимальная сорбционная емкость НЦ мембран с ковалентно закрепленной индуцируемой протеиназой *HSAP C.alb*. по отношению к ионам  $\text{Co(II)}$  составляет  $16.5 \text{ мкмоль/см}^2$ , для конститутивной протеиназы *KSAP C.alb*. -  $27.7 \text{ мкмоль/см}^2$ . Изучено комплексообразование иона  $\text{Co(II)}$  с иммобилизованной на поверхности нитратцеллюлозной мембраны *SAP C.alb*. (*SAP<sup>S</sup>*) в рамках модели фиксированных полидентатных центров. Получены параметры твердофазного комплексообразования (константы комплексообразования  $\lg\Gamma_n$  и среднее число  $n$ , закрепленных биолигандов, координированных с одним ионом металла). Согласно полученным данным, молекула иммобилизованной индуцируемой протеиназы взаимодействует с одним ионом  $\text{Co(II)}$  с  $n=0.75$  ( $\lg\Gamma_n= 3.45$ ). Это может быть обусловлено связыванием одной молекулы протеиназы с несколькими ионами модулятора одновременно. Оценены параметры твердофазного комплексообразования ионов  $\text{Co(II)}$  с закрепленной конститутивной протеиназой. Более подвижные «вертикально» закрепленные молекулы конститутивной протеиназы связываются с ионами  $\text{Co(II)}$  с использованием большего количества участков макромолекулы ( $\lg\Gamma_n= 2.81$ ), доля связывания лиганда с одним ионом металла очень низкая  $n=0.01$ . Практическая значимость полученных результатов продемонстрирована на примере индуцируемых и конститутивных протеиназ с различной чувствительностью к антимикотическому препарату «Дифлюкан». Рассчитаны константы твердофазного комплексообразования протеиназ трех типов (чувствительный, средней чувствительности и устойчивый к препарату «Дифлюкан») с ионом  $\text{Co(II)}$ . Для конститутивного фермента устойчивого к «Дифлюкану» при обработке данных в координатах уравнения фиксированных полидентатных центров можно выделить две прямолинейные зависимости. Константы твердофазного комплексообразования в данном случае уменьшаются, что указывает на повышение устойчивости конститутивного фермента к действию модулятора.

#### БЕНЗОТИАКРАУН-ЭФИРЫ: СИНТЕЗ И СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ С ПАЛЛАДИЕМ(II)

Курчавов Н.А.<sup>1</sup>, Дмитриева С.Н.<sup>1</sup>, Сидоренко Н.И.<sup>1</sup>, Ведерников А.И.<sup>1</sup>, Фрейдзон А.Я.<sup>1</sup>, Кузьмина Л.Г.<sup>2</sup>, Буслаева Т.М.<sup>3</sup>, Громов С.П.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Центр фотохимии РАН, Москва, Россия

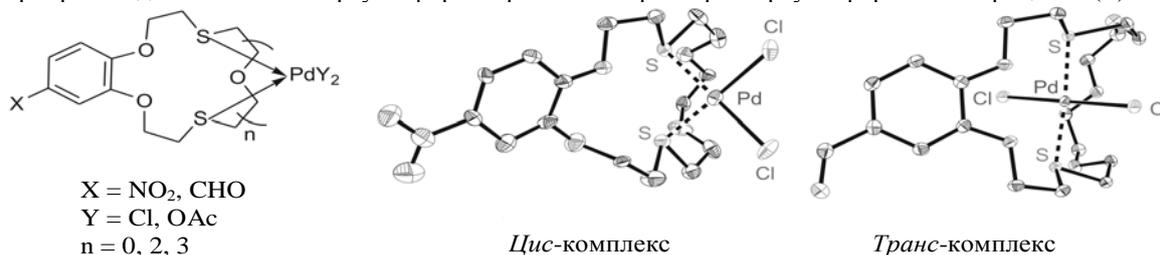
<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup>Московская государственная академия тонкой химической технологии

им. М.В. Ломоносова

kurch@photonics.ru

Представлен синтез и анализ строения комплексов солей палладия(II) с формильными и нитропроизводными бензотиакраун-эфиров с различным размером краун-эфирного гетероцикла (L).



Установлено, что при взаимодействии макрогетероциклов с  $[\text{Pd}(\text{MeCN})_2\text{Cl}_2]$  и  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  образуются комплексы состава  $[\text{PdLCl}_2]$  и  $[\text{PdL}(\text{OAc})_2]$ .

При помощи различных методов спектроскопии ЯМР (COSY, NOESY, HMBC, HSQC, <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H) установлено строение полученных бензотиакраун-эфиров и их комплексов с солями палладия. Методом функционала плотности с использованием полноэлектронного релятивистского базисного набора рассчитаны электронные и геометрические структуры бензодитиакраун-эфиров и их комплексов, а также их теоретические спектры ЯМР <sup>1</sup>H. Рассчитанные структуры использованы для интерпретации экспериментальных данных ЯМР.

Методом РСА исследовано строение производных бензодитиакраун-эфиров а и их комплексов с  $\text{PdCl}_2$ . Установлено, что в комплексах палладий(II) образует две координационные связи с атомами серы

макроцикла и две — с атомами хлора. Два атома серы и два атома хлора образуют плоский квадрат  $S_2PdCl_2$ . Атомы серы во фрагменте  $S_2PdCl_2$  в случае 12- и 18-членных макрогетероциклов имеют *цис*-расположение. В случае 21-членного макрогетероцикла образуется комплекс с *транс*-расположением атомов серы. Данные ЯМР для растворов и результаты расчетов коррелируют со структурами, исследованными методом РСА.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Российской академии наук

### КОМПЛЕКСЫ МЕДИ С НИТРОНИЛНИТРОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ КАК ИНГИБИТОРЫ ЛИПОКСИГЕНАЗЫ

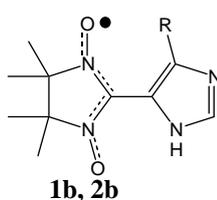
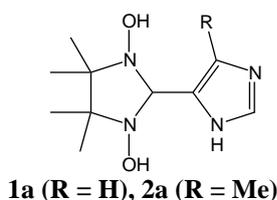
Милаева Е.Р.<sup>1</sup>, Орлова С.И.<sup>1</sup>, Фурсова Е.Ю.<sup>2</sup>, Третьяков Е.В.<sup>2</sup>, Овчаренко В.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва;

<sup>2</sup>Институт «Международный томографический центр» СО РАН, Новосибирск, Россия.

sofiya.orlova@gmail.com

Фермент липоксигеназа (LOX) играет ключевую роль в патогенезе воспалительных процессов, а также заболеваний, индуцированных окислительным стрессом, и является важной фармацевтической мишенью. С целью поиска эффективных ингибиторов LOX в настоящей работе изучено влияние комплексов меди  $[Cu(HL)_2(NO_3)_2]$ , (**1c**, **2c**) с нитронилнитроксильными радикалами **LH** (**1b**, **2b**) на активность фермента в процессе пероксидного окисления (ПОЛ) линолевой кислоты как субстрата, а также в процессе ферментативного генерирования  $O_2^{\cdot-}$  в системе ксантин/ксантиноксидаза.



Показано, что комплексы Cu **1c**, **2c** являются эффективными обратимыми ингибиторами LOX, в то время как лиганды **1b**, **2b** не оказывают влияния на активность фермента. Комплексы **1c**, **2c** имеют конкурентный и неконкурентный тип ингибирования соответственно, что может быть связано с взаимодействием иона меди с активным или аллостерическим центрами фермента.

Таблица

	ПОЛ линолевой кислоты (липоксигеназа)			Генерирование $O_2^{\cdot-}$ (ксантиноксидаза)	ДФПГ тест	CUPRAC тест	ПОЛ линолевой кислоты (неферментативное)
	$K_m$ , мМ	$V_{max}$ , мМс <sup>-1</sup>	$IC_{50}$ , μМ (% ингибирования)	$IC_{50}$ , μМ	$EC_{50}$ , μМ	TEAC (Trolox® эквивалент)	ТВARS, %
1a	-	-	-	-	41,7	0,66 0,04(1b)	48 99(1b)
2a	-	-	-	-	33,7	0,65 0,15(2b)	16 61(2b)
1c	0,0011	20,5	31,0 (40)	8,7	-	-	-
2c	0,0024	9,1	22,6 (21)	4,4	-	-	-

С целью установления антиоксидантной активности восстановленных форм лигандов изучено также действие **1a**, **2a** в неферментативном окислении линолевой кислоты, ДФПГ и CUPRAC тестах и показана их высокая активность. Комплексы меди с нитронилнитроксильными радикалами могут представлять интерес как перспективные кандидаты фармацевтических препаратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (09-03-00090), Программы №9 РАН «Медицинская химия» и СО РАН (проект 93).

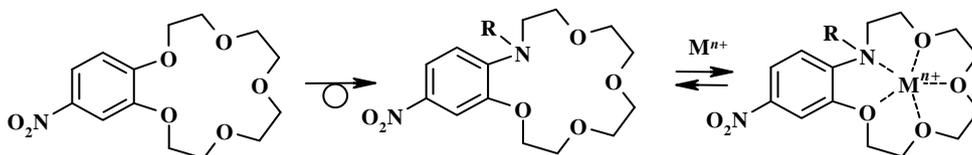
**НИТРОПРОИЗВОДНЫЕ *N*-АЛКИЛБЕНЗОАЗА-15-КРАУН-5-ЭФИРОВ:  
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ И  
АММОНИЯ**

Дмитриева С.Н.<sup>1</sup>, Чуракова М.В.<sup>1</sup>, Курчавов Н.А.<sup>1</sup>, Ведерников А.И.<sup>1</sup>,  
Кузьмина Л.Г.<sup>2</sup>, Фрейдзон А.Я.<sup>1</sup>, Багатурьянц А.А.<sup>1</sup>, Громов С.П.<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Центр фотохимии Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук,  
Москва, Россия  
dmitrieva@photonics.ru

Не ослабевают интерес к синтезу азакраун-соединений с различным сочетанием N и O гетероатомов в составе макроцикла. Особый интерес с точки зрения использования фрагментов азакраун-соединений в составе светочувствительных лигандов представляют те из них, в которых атом азота находится в сопряжении с хромофором.

Методом ступенчатой трансформации макроцикла доступного нитробензо-15-краун-5-эфира синтезирован ряд *N*-алкил(нитробензо)аза-15-краун-5-эфиров, имеющих атом азота в сопряжении с бензольным циклом. Сопоставление структурных и комплексообразующих характеристик этих соединений и модельных нитропроизводных бензо- и *N*-фенилаза-15-краун-5-эфиров проводили с использованием методов РСА, спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H и квантово-химического расчета методом функционала плотности.



В бензоазакраун-эфирах атом N макроцикла демонстрирует существенный вклад *sp*<sup>3</sup>-гибридного состояния и выраженную пирамидальную геометрию, а короноподобная конформация макроцикла предорганизована для связывания катиона, что способствует комплексообразованию. С помощью ЯМР <sup>1</sup>H-титрования в MeCN-d<sub>3</sub> определены константы устойчивости комплексов краун-эфиров с ионами NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, EtNH<sub>3</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> и Ba<sup>2+</sup>. Установлено, что наиболее устойчивые комплексы образуются с катионами щелочноземельных металлов, что обусловлено большей плотностью заряда на этих катионах. Найденные характеристики комплексообразующей способности *N*-алкил(нитробензо)аза-15-краун-5-эфиров по отношению к катионам щелочноземельных металлов сравнимы с аналогичными характеристиками нитробензо-15-краун-5-эфира и намного превышают таковую способность *N*-(4-нитрофенил)аза-15-краун-5-эфира. Это может послужить основой для создания на основе нитробензоазакраун-эфиров перспективных хромоионофоров с большим оптическим откликом на комплексообразование с указанными катионами металлов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Президиума РАН.*

**СТРУКТУРА БИЛИРУБИНА И ЕГО АНИОНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ**

И.В. Федорова<sup>1</sup>, Е. В. Румянцев<sup>1</sup>, М.Г. Киселев<sup>1,2</sup>, Л.П. Сафонова<sup>1,2</sup>

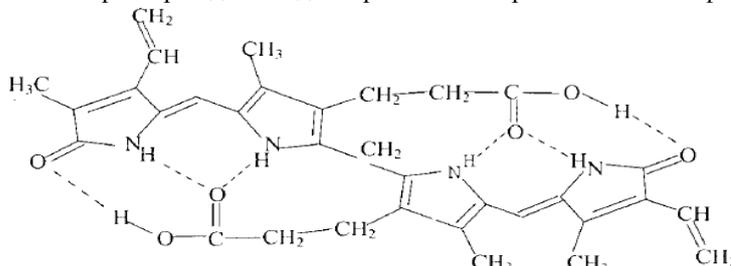
<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет

<sup>2</sup>Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН

fiv@isc-ras.ru

Линейные тетрапиррольные желчные пигменты, среди которых преобладают биливердин и билирубин являются продуктами окислительного расщепления гема крови и имеют большое значение для организмов человека и животных. Однако, отличительной особенностью таких соединений является низкая растворимость в воде и неполярных органических растворителях, что вызывает трудности при изучении их физико- и биохимических свойств в растворах. Привлечение методов компьютерного моделирования позволяет не только рассчитывать экспериментально наблюдаемые физико-химические свойства жидкостей, но и находить на молекулярном уровне механизмы ряда процессов.

Структурные параметры молекулы билирубина и его аниона, распределение зарядов на атомах рассчитаны методом функционала плотности B3LYP// 6-31++G\*\*. Внутримолекулярные водородные связи изучены с применением NBO-анализа. Полученные данные использованы для выбора некоторых характеристических параметров потенциала в молекулярно-динамическом моделировании, которое позволило исследовать взаимодействие молекулярной и анионной форм билирубина в воде. В качестве исходной конфигурации рассмотрена только «ridge tile» - конформация молекулы билирубина, устойчивость которой придают шесть внутримолекулярных водородных связей (рисунок). Такая структура молекулы наиболее характерна для конденсированной и кристаллической фаз.



Установлено, что геометрические характеристики внутримолекулярных водородных связей как для молекулы, так и для его аниона неравноценны. Величины межатомного  $O...H$  расстояния (1.64 Å), валентного угла  $O...H-O$  (171.8°), энергии взаимодействия, связанной с перекрыванием орбиталей (167.32 кДж/моль) и переноса заряда (0.089 e) свидетельствуют о том, что водородная связь, образованная кето-кислородом пиррольного кольца и водородом карбоксильной группы в молекуле является наиболее прочной, чем связь с участием атома кислорода карбоксильной группы пропионатного остатка и водородом NH-группы пиррольного кольца. На основе данных компьютерного моделирования, показано, что образование водородных связей между молекулой (анионом) билирубина и водой происходит за счет атомов кислорода билирубина, тогда как атомы азота и водорода билирубина в образовании водородных связей не участвуют. Наибольшую вероятность образовывать водородную связь с молекулами воды имеет атом кислорода пиррольного кольца. Вероятность образования межмолекулярных водородных связей для иона заметно увеличивается в сравнении с молекулой.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (госконтракт № 02.740.11.0253).

#### КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МЕЗОМОРФНЫЕ СВОЙСТВА 4(3-АКРИЛОИЛОКСИ)ОКТИЛОКСИ- И 4(3-АКРИЛОИЛОКСИ)ГЕКСИЛОКСИ-4'- ЦИАНОБИФЕНИЛОВ

Сырбу С.А.<sup>1</sup>, Анцышкина А.С.<sup>2</sup>, Садиков Г.Г.<sup>2</sup>, Родникова М.Н.<sup>2</sup>, Киселев М.Р.<sup>3</sup>, Бурмистров В.А.<sup>4</sup>,  
Кувшинова С.А.<sup>4</sup>, Сырбу А.А.<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный университет, г. Иваново, Россия

<sup>2</sup>Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
РАН, г. Москва, Россия

<sup>2</sup>Ивановский государственный университет, г. Иваново, Россия

<sup>3</sup>Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.  
Фрумкина РАН, г. Москва, Россия

<sup>4</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново, Россия

<sup>5</sup>Ивановский институт государственной противопожарной службы МЧС России, г. Иваново, Россия  
[syrbue@yandex.ru](mailto:syrbue@yandex.ru)

Жидкие кристаллы являются типичными объектами супрамолекулярной химии. Следует отметить, что особенности термотропного мезоморфизма соединений определяются характером упаковки молекул в кристаллической фазе и типом направленных взаимодействий между ними. В связи с этим, рентгеноструктурное исследование соединений представляет интерес.

В настоящей работе методами рентгеноструктурного анализа (РСА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исследованы кристаллы двух соединений состава  $N\equiv C-C_6H_4-C_6H_4-O-(CH_2)_n-O-CO-CH=CH_2$   $n=8$  4(3-акрилоилокси)октилокси-4'-цианобифенила (I) и  $n=6$  4(3-акрилоилокси)гексилокси-4'-цианобифенила (II).

По данным РСА кристалл представляет рацемическую смесь «правых» и «левых» молекул. Молекулы размещаются «голова» к «хвосту» и между ними осуществляется диполь-дипольное взаимодействие, которое можно рассматривать как структурообразующее. Вторым структурообразующим началом

является водородная связь между фрагментом  $\text{CH}_2$ , соединенным с атомом кислорода при бифениловом фрагменте одной молекулы и атомом кислорода, соединенным с фрагментом  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ , другой. Эта довольно слабая водородная связь, будучи направленной по оси моноклинности, осуществляет контакт между смежными цепочками и, тем самым, совместно с ортогонально направленным диполь-дипольным взаимодействием, формирует силовую сетку, являющиеся основой «двухэтажного» мономолекулярного слоя. По данным ДСК соединение I обладает энантиотропным мезоморфизмом, соединение II - монотропным. Объяснить обнаруженный экспериментальный факт можно, на наш взгляд, различиями в кристаллической упаковке исследуемых соединений. Различный спиральный поворот акрилоилоксильных групп, а также разная длина алифатических цепей приводят к изменению периодов повторяемости диполь-дипольных ансамблей, которые, в свою очередь, отражаются на параметрах кристаллических ячеек соединений I и II.

*Работа выполнена при поддержке Аналитической ведомственной целевой программы Рособразования на 2009-2011 годы "Развитие научного потенциала высшей школы"; проект РНП 2.1.1/3207 «Изучение механизмов фазовых переходов жидкокристаллических соединений с различными типами межмолекулярных взаимодействий».*

### **β-КАРБОНИЛФОСФИНОКСИДЫ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛИ И ЭКСТРАГЕНТЫ**

Антошин А. Э.<sup>1</sup>, Рейхов Ю. Н.<sup>1</sup>, Тугушов К. В.<sup>1</sup>, Лермонтов С. А.<sup>2</sup>, Рыбальченко И. В.<sup>3</sup>

1. ФГОУ ВПО «Академия гражданской защиты МЧС России», Химки, Россия,

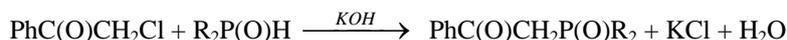
2. Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка, Россия,

3. Московский государственный открытый университет, ГОУ, Москва, Россия.

*Veis444@mail.ru*

В настоящее время на химических арсеналах Минобороны России хранятся значительное количество ирританта хлорацетофенон (ХАФ). Гарантийный срок хранения этого вещества истек, содержание основного действующего вещества снизилось. Необходимость его утилизации признана на государственном уровне [1].

Мы решили провести исследования по разработке химических методов утилизации ХАФ. С этой целью мы изучили его реакцию с гидрофосфорильными соединениями. Мы предполагали, что в случае успеха будут получены замещенные β-карбонилфосфиноксиды. Эти соединения, имеющие два донорных центра, представляют интерес как потенциальные бидентантные комплексообразователи и экстрагенты. Мы нашли, что реакция хлорацетофенона с фосфинистыми кислотами проходит по схеме:



Реакцию проводится в мягких условиях (растворитель ДМФА, температура 60 – 65 °С, время реакции 1,5 – 2 часа). Все полученные нами β-карбонилфосфиноксиды оказались веществами малотоксичными. Экспериментально подтверждено, что все синтезированные соединения являются эффективными комплексообразователями по отношению к катионам щелочных металлов с ярко выраженной Li/Na-селективностью, обладают высокой экстракционной способностью по отношению к  $\text{U}^{6+}$  и  $\text{Pu}^{4+}$ , образуют устойчивые комплексы с галогенидами меди.

1. Федеральная целевая программа промышленной утилизации вооружения и военной техники. Приложение № 1-8. Целевая программа промышленной утилизации вооружения и средств радиационной, химической и биологической защиты. М. : 2002. 145 с.

### **ОЦЕНКА ЭНТАЛЬПИЙНЫХ ВКЛАДОВ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО И СПЕЦИФИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРИДА КАЛИЯ С АМИНОКИСЛОТАМИ И ДИПЕПТИДАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

Тюнина Е.Ю., Межевой И.Н., Баделин В.Г.

*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*

*tey@isc-ras.ru*

Исследование характера взаимодействия модельных соединений белков - аминокислот и пептидов с электролитами способствует пониманию факторов, управляющих стабильностью биополимеров, а также важных при разработке основ их очистки, механизмов экстракции, сорбции, мембранного транспорта. В основе биохимической активности аминокислот (пептидов) лежит их способность участвовать в

процессах комплексообразования с ионами различных солей. Вместе с тем, большое значение имеют процессы растворения аминокислот в электролитных растворах и определение их термодинамических характеристик. В центре внимания работы – анализ вкладов от электростатического и специфического типов взаимодействия между хлоридом калия и аминокислотами (дипептидами) на основе термохимических данных по растворению их в воде при 298.15K. Концентрация биосоединений составляла 0,005÷0,010 моль/кг, электролита - до 4 моль/кг. В рамках теории МакМиллана-Майера определены энтальпийные коэффициенты парного взаимодействия  $h_{xy}$  биовещество – хлорид калия для 6 аминокислот и 5 алифатических дипептидов. Их отрицательные значения для всех исследованных систем свидетельствуют, что в области большого содержания воды взаимодействия между цвиттерионом аминокислоты (пептида) и ионами хлорида калия энтальпийно благоприятны. Установлено, что значения коэффициентов  $h_{xy}$  возрастают в положительную сторону в ряду  $\alpha$ -аминокислот: Asn, Ser, Gly, Thr, L-Ala, DL-Ala и пептидов: Gly-Gly, DL- $\alpha$ -Ala-Gly, DL- $\alpha$ -Ala- $\beta$ -Ala, L- $\alpha$ -Ala-L- $\alpha$ -Ala, DL- $\alpha$ -Ala-DL- $\alpha$ -Ala. Проведен анализ влияния L- и DL-стереоизомеров и наличия полярных групп в аминокислотах (пептидах) на их взаимодействия с электролитом.

Для теоретической оценки электростатических взаимодействий KCl с аминокислотами (пептидами) в водном растворе использован подход Кирквуда. Обнаружено, что при переходе от аминокислоты к дипептиду наблюдается увеличение электростатического вклада  $h^{elec}$  в энтальпийные коэффициенты парного взаимодействия. Определен вклад специфического взаимодействия в величину  $h_{xy}$  как разность:  $h^{specific} = h_{xy} - h^{elec}$ . Показано, что наряду с дальнодействующими электростатическими силами между цвиттерионами и ионами электролита, энтальпийно предпочтительны специфические взаимодействия, связанные с эффектами гидратации-дегидратации соединений и образованием водородных связей как в растворителе (воде), так и между растворителем и растворенными веществами (аминокислота, дипептид и электролит). Выявлены корреляционные зависимости между величиной вкладов  $h^{elec}$  и  $h^{specific}$  и молекулярными дескрипторами ( $V_w$ , IgP,  $\mu$ ) аминокислот и пептидов. Установлено, что концентрация электролита оказывает дифференцирующее влияние на энтальпийные характеристики взаимодействия KCl с аминокислотами и дипептидами в водных растворах. Показано, что увеличение содержания KCl приводит к экстремальной зависимости энтальпий переноса дипептидов, что связано с конкуренцией эффектов взаимодействия цвиттерион - ионы электролита, дегидратации и структурной перестройки растворителя.

## ТЕРМОДИНАМИКА СТУПЕНЧАТОЙ ДИССОЦИАЦИИ ПЕПТИДОВ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Кочергина Л.А., Крутова О.Н.

Ивановский государственный химико-технологический университет

[kochergina@isuct.ru](mailto:kochergina@isuct.ru)

Всестороннее изучение низкомолекулярных пептидов является в настоящее время весьма актуальным. Пептиды могут служить в качестве модельных соединений более сложных биосистем. Так как многие биохимические процессы происходят в водной среде, особенно важным представляется изучение свойств пептидов в растворах.

Критический анализ литературных данных показал, что термодинамические исследования растворов дипептидов немногочисленны, ограничены, как правило, единственными значениями температуры и ионной силы. Получение термодинамических характеристик реакций ступенчатой диссоциации ряда пептидов, делает возможным проведение строгих математических расчетов в системах, содержащих эти соединения в широком интервале температур и концентраций фонового электролита.

В настоящей работе калориметрическим методом определены теплоты взаимодействия D,L- $\alpha$ -аланил-D,L-валина,  $\beta$ -аланил- $\beta$ -аланина,  $\alpha$ -аланил- $\beta$ -аланина и D,L- $\alpha$ -аланил-глицина с растворами азотной кислоты и гидроксида калия при 288,15K, 298,15K и 308,15K и значениях ионной силы раствора 0,5, 0,75 и 1,0 в присутствии KNO<sub>3</sub>. Тепловые эффекты реакций диссоциации пептидов рассчитаны на PC Pentium-4 по универсальной программе RRSU. Определены стандартные термодинамические характеристики ( $\Delta_r H^\circ$ ,  $\Delta_r G^\circ$ ,  $\Delta_r S^\circ$ ,  $\Delta_r C_p^\circ$ ) протолитических равновесий в растворах биолигандов.

Проведен анализ полученных данных с использованием представлений Герни. Отмечена корреляция между термодинамическими характеристиками процессов ионизации и структурными особенностями дипептида. Можно отметить, что сравнительный анализ стандартных термодинамических характеристик процессов ступенчатой диссоциации пептидов с учетом современных представлений о структуре и физико-химических свойствах этих соединений показал, что при диссоциации дипептидов сохраняются основные тенденции, характеризующие протолитические равновесия в растворах аминокислот. Однако, обращает на себя внимание тот факт, что для пептидов характерно более отрицательное значение  $\Delta S_1^0$

Наибольшая эндотермичность диссоциации аминокислотной группы D,L- $\alpha$ -аланил-D,L- $\alpha$ -аланина в ряду (глицил-глицин, D,L- $\alpha$ -аланил-глицина,  $\alpha$ -аланил- $\beta$ -аланина, D,L- $\alpha$ -аланил-D,L- $\alpha$ -аланина) и наибольшая экзотермичность диссоциации карбоксильной группы данного пептида обусловлены, по-видимому, влиянием заряженных функциональных групп друг на друга. Метильные группы D,L- $\alpha$ -аланил-D,L- $\alpha$ -аланина образуют среду с низкой диэлектрической проницаемостью, обеспечивая тем самым сильное взаимодействие аммоний-катиона и карбоксилат-аниона. Сочетание данных по термохимическому определению теплот растворения кристаллических пептидов в воде и водных растворах гидроксида калия с результатами бомбовой калориметрии по определению теплот сгорания биополимеров позволило рассчитать стандартные энтальпии образования D,L- $\alpha$ -аланил-D,L-валериана,  $\beta$ -аланил- $\beta$ -аланина,  $\alpha$ -аланил- $\beta$ -аланина и D,L- $\alpha$ -аланил-глицина в кристаллическом состоянии, а также стандартные энтальпии образования продуктов диссоциации перечисленных соединений в водном растворе. В настоящей работе впервые получены так называемые ключевые величины для пептидов, необходимые при выполнении строгих термодинамических расчетов в системах, содержащих исследованные биополимеры.

### СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ГИДРОКСИПРОПИЛИРОВАННЫХ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ С РИБОФЛАВИНОМ И ЛЮМИХРОМОМ

Терехова И.В., Суслова Е.Е., Кумеев Р.С.

*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
ivt@isc-ras.ru*

Циклодекстрины, являясь макроциклическими лигандами природного происхождения, способны к образованию комплексов включения (комплексов хозяин-гость) с различными органическими соединениями, за счет чего широко используются как инкапсулирующие материалы в целях повышения стабильности и активности многих биологически активных веществ и лекарственных препаратов. К настоящему времени известно большое количество замещенных циклодекстринов, которые лучше растворимы в водной среде и проявляют большую склонность к комплексообразованию с молекулами-гостями. В связи с этим, цель исследования состояла в выявлении стабилизирующего действия гидроксипропил-циклодекстринов по отношению к рибофлавиону (витамин В<sub>2</sub>), который разрушается под действием света и превращается в биологически неактивные формы. В данной работе методами <sup>1</sup>H ЯМР, спектрофотометрии и компьютерного моделирования изучено комплексообразование гидроксипропилированных  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -циклодекстринов с рибофлавином и люмихромом – продуктом разложения витамина В<sub>2</sub> в нейтральной и кислой средах. Обнаружено, что гидроксипропил-циклодекстрины образуют с рибофлавином и люмихромом молекулярные комплексы состава 1:1, на устойчивость которых оказывают существенное влияние как размер полости циклодекстринов, так и строение молекул-гостей. Если диаметр макроциклической полости увеличивается при переходе от гидроксипропил- $\alpha$ - к гидроксипропил- $\gamma$ -циклодекстрину, то величины констант устойчивости изменяются в иной последовательности: ГП- $\beta$ -ЦД > ГП- $\gamma$ -ЦД  $\approx$  ГП- $\alpha$ -ЦД. Гидроксипропил- $\beta$ -циклодекстрин является лигандом, наиболее подходящим для комплексообразования с рассматриваемыми гостями. Комплексы рибофлавина с гидроксипропил-циклодекстринами менее устойчивы ( $\lg K \leq 1.5$ ) по сравнению с комплексами люмихрома ( $\lg K \leq 2.4$ ). На основе данных <sup>1</sup>H ЯМР и компьютерного моделирования выявлено, что только бензольное кольцо рибофлавина с двумя метильными группами может проникать в полость циклодекстринов, в то время как два других его кольца находятся снаружи – в объеме растворителя. Боковая рибитильная группа служит стерическим препятствием для более глубокого включения рибофлавина в полость циклодекстринов. Она располагается в области ОН-групп, окружающих макроциклическую полость, и подвержена влиянию растворителя и других внешних факторов, что приводит к ее возможной деструкции. Таким образом показано, что комплексообразование с гидроксипропил-циклодекстринами не приводит к существенной стабилизации витамина В<sub>2</sub> в водном растворе.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №09-03-97563.*

### ВЛИЯНИЕ ЭТИЛЕНДИАМИНДИСУКЦИНАТА МАГНИЯ НА ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ОДУВАНЧИКА ЛЕКАРСТВЕННОГО

Халяпина Я.М.<sup>1</sup>, Симонова М.В.<sup>2</sup>, Смирнова Т.И.<sup>1</sup>, Никольский В.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Тверская государственная медицинская академия, Тверь, Россия

<sup>2</sup>Тверской государственный университет, Тверь, Россия [janina13@rambler.ru](mailto:janina13@rambler.ru)

Химические свойства комплексонов и их комплексонов с наиболее распространенными металлами, образованных как хорошо известными, так и сравнительно новыми комплексонами, производными дикарбоновых кислот (КПДК), достаточно хорошо изучены. В меньшей степени исследована их биологическая активность – воздействие на растительные и животные организмы.

#### Секция 4

Поскольку комплекс жизненных проявлений организмов высших растений тесно связан с фотосинтезом, а фотосинтез – с уровнем содержания фотосинтетических пигментов, очевидно, о влиянии внешних факторов на растение можно судить не только по накоплению основных запасных веществ, но и по изменению содержания хлорофилла и каротиноидов.

Для исследования воздействия одного из экологически безопасных КПДК – этилендиаминдигидратной кислоты (ЭДДЯК) и ее комплекса с магнием (Mg-ЭДДЯК) на дикорастущее лекарственное растение одуванчик лекарственный авторами был поставлен полевой опыт. Основная цель опыта сравнение биодоступности и эффективности магния в составе растворимой соли (MgSO<sub>4</sub>), магния, координированного ЭДДЯК, а также ЭДДЯК – свободного лиганда.

Участки луга площадью 4 м<sup>2</sup> каждый с одуванчиком лекарственным в качестве доминирующего растения с мая по август 2009 г. с интервалом в 1 месяц опрыскивали 0,001 М растворами MgSO<sub>4</sub>, ЭДДЯК и Mg-ЭДДЯК, соответственно, из расчета 100 мл/м<sup>2</sup>. Четвертый участок (контрольный) одновременно опрыскивали дистиллированной водой. Отбор образцов листьев и корней производили в 3-й декаде сентября по стандартной методике.

Содержание фотосинтетических пигментов в листьях, а также белка и инулина (основного запасного вещества одуванчика) в корнях определяли спектрофотометрически (фотометр КФК-3). Результаты анализов представлены в таблице.

№ п/п	Состав раствора для обработки	Содержание растительных пигментов, мг на 100 г сырых листьев		Содержание в сырых корнях биополимеров, (%)	
		хлорофилл “а”+“в”	каротиноиды	инулин	суммарный белок
1	MgSO <sub>4</sub>	262,1 ± 8	69 ± 2	23,0 ± 1,8	6,18 ± 0,32
2	ЭДДЯК	254 ± 5	81 ± 9	20,7 ± 2,2	3,38 ± 0,40
3	Mg – ЭДДЯК	299 ± 6	72 ± 7	28,1 ± 3,0	7,24 ± 0,25
4	H <sub>2</sub> O	218 ± 5	50 ± 2	19,5 ± 1,6	4,51 ± 0,31

Судя по результатам анализов, наблюдается корреляция между увеличением содержания хлорофилла в листьях и накоплением биополимеров в корнях растения. По-видимому, Mg<sup>2+</sup> в составе хелатного комплекса оказывается более доступным для растения по сравнению с некоординированной формой, а свободный комплексон, усваиваясь растением, действует как активный хелатант, вызывая инактивацию ряда ферментов и тем самым замедляя процессы биосинтеза.

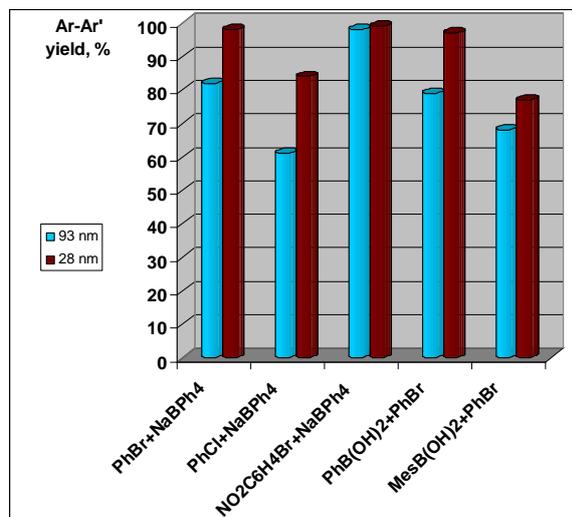
#### Pd-ПОЛИПИРРОЛЬНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ В КАТАЛИЗЕ: ВОЗМОЖНОСТИ И ОГРАНИЧЕНИЯ

Магдесиева Т.В.<sup>1</sup>, Никитин О.М.<sup>1</sup>, Левицкий О.А.<sup>1</sup>, Масоуд С.М.<sup>1</sup>, Зиновьева В.А.<sup>2</sup>, Воротынцева М.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne, Dijon, France

tvm@org.chem.msu.ru



«Связующим звеном» между гомогенным и гетерогенным катализом являются нанокатализаторы. Недавно разработан способ синтеза Pd- полипиррольных сфер (Pd/PPy) путем редокс- реакции между ионами Pd<sup>2+</sup> и пирролом [1]. В ходе процесса образуются активные частицы Pd<sup>0</sup>, заключенные в полипиррольную матрицу. Такой подход позволяет избежать введения ПАВ в реакционную смесь, поскольку стабилизация наночастиц, препятствующая их агрегации, осуществляется самой полимерной матрицей. Наличие свободной от адсорбатов поверхности делает образующиеся частицы особенно привлекательными для использования в катализе. Варьирование условий синтеза позволяет менять параметры нанокompозитного материала: диаметр PPy сфер, размер наночастиц Pd и концентрацию Pd

в нанокompозитах. Нами проведено исследование влияния этих параметров на каталитическую активность нанокompозита в реакции Сузуки.

Исследование двух образцов Pd/PPy, различающихся диаметром PPy сфер (93 нм и 28 нм) при одинаковом диаметре Pd наночастиц внутри сферы (1.3 нм) и концентрации Pd (34 масс.%) показало, что глобулы меньшего размера более эффективны в катализе (рис.1), поскольку в них активен весь Pd. Увеличение размера PPy глобулы в 2.5 раза приводит к тому, что находящиеся близко к центру сферы наночастицы Pd «не работают» из-за достаточно медленной диффузии реагентов внутри глобулы. Увеличение % содержания Pd в глобуле (28 нм) позволяет использовать меньшее количество катализатора (отн. исходного арилгалогенида) для получения одинаковых выходов продуктов кросс-сочетания (>90%), что ещё раз доказывает, что в PPy сферах d 28 нм активен весь Pd.

Ограничения, связанные с транспортом реагентов к Pd центрам внутри глобулы, приводят к тому, что их каталитическая активность в случае пространственно нагруженных субстратов резко падает. Так, увеличение объема  $AgV(OH)_2$ , рассчитанного интегрированием области пространства, заключенного внутри изоповерхности с электронной плотностью  $10^{-3}$  а.е. (по методу Монте-Карло), свыше  $500 \text{ \AA}^3$  приводит к падению выхода  $Ag-Ag'$  практически до нуля.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ ( проект № 09-03-01172)*

[1] S.Vasilyeva, M.Vorotyntsev, I.Bezverkhyy, R.Chassagnon, O.Heintz, E.Lesniewska, *J.Phys.Chem.C*, **2008**, 112, 1987

### КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРАУНСОДЕРЖАЩИХ СТИРИЛБЕНЗОТИАЗОЛОВ В ПРИСУТСТВИИ МОДИФИЦИРОВАННОГО ЦИКЛОДЕКСТРИНА

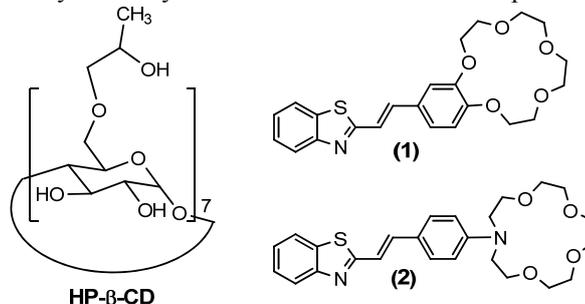
Ткаченко С.В.<sup>1</sup>, Черникова Е.Ю.<sup>2</sup>, Гулакова Е.Н.<sup>2</sup>, Перегудов А.С.<sup>2</sup>, Годовиков И.А.<sup>2</sup>, Федоров Ю.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им Д. И. Менделеева, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва, Россия

s.tkach.8@gmail.com

Модифицированный циклодекстрин (2-гидроксипропил-β-циклодекстрин, HP-β-CD), включающий семь D-глюкопиранозидных фрагментов, содержащих гидроксипропильные группы в шестом положении, является одним из наиболее интересных соединений среди циклических олигомеров глюкозы, способных к образованию супрамолекулярных комплексов включения по типу «хозяин-гость» с молекулами различных органических веществ соответствующих размеров и полярности. Наличие гидрофобной полости в сочетании с высокой растворимостью в воде, обусловленной гидрофильными спиртовыми группами, придает циклодекстрину HP-β-CD уникальную способность к комплексообразованию в водных растворах.



Рассмотренные в работе гетарилфенилэтены **1** и **2** содержат краун-эфирные фрагменты, способные координироваться с катионами различных металлов. В то же время, благодаря наличию неполярной хромофорной части, они могут взаимодействовать с циклодекстринами, что отражается на изменении их спектров флуоресценции. Циклодекстрины с молекулами-гостями образуют комплексы включения и модифицируют при этом их физико-химические свойства, что может быть использовано как для повышения растворимости гетарилфенилэтенов в воде, так и для усиления оптического отклика на катионы металлов.

Целью данной работы является изучение процесса комплексообразования HP-β-CD с краунсодержащими гетарилфенилэтенами в водном растворе. Взаимодействие **1** и **2** с HP-β-CD приводит к образованию инклюзивных комплексов состава 1:1. Структура полученных супрамолекулярных ансамблей установлена с использованием 1D и 2D спектроскопии ЯМР. Методом спектрофлуориметрического титрования определен состав супрамолекулярных комплексов, рассчитаны константы устойчивости комплексов и квантовые выходы флуоресценции. Показано, что взаимодействие стирилбензотиазолов **1** и **2** с HP-β-CD приводит к значительному увеличению интенсивности флуоресценции.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 09-03-00241-а и Государственных контрактов №№ 02.740.11.5221 и 16.740.11.0446 Министерства образования и науки Российской Федерации.*

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ РЕАКЦИЙ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ АНТИБИОТИКОВ  
АМПИЦИЛЛИНОВОГО РЯДА С Ni(II) И Ag(I) ВОДНОМ РАСТВОРЕ**

Хоченкова Т.Б., Козловский Е.В., Козлова Е.В.  
*Ивановский государственный университет, Иваново, Россия.*  
*kizerok@gmail.com*

Координационная химия пенициллинов изучена недостаточно подробно, а термодинамические параметры процессов комплексообразования с их участием остаются практически неизученными. Целью исследования является определение термодинамических характеристик реакций комплексообразования ампициллина и амоксициклина с катионами переходных металлов в растворе.

Для выбора оптимальных условий проведения calorиметрических измерений тепловых эффектов кислотной диссоциации антибиотиков и комплексообразования было проведено компьютерное моделирование систем  $\text{Amp}^-$ ,  $\text{Amp}^- - \text{H}^+$  и  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+ - \text{Amp}^-$ ,  $\text{Amp}^-$ .

Были измерены теплоты смешения растворов азотной кислоты с растворами натриевых солей амициллина и амоксициллина, а также тепловые эффекты смешения растворов нитратов  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Ag}^+$  с щелочными растворами ампициллина и амоксициллина при 25°C и ионной силе 0,1(KNO<sub>3</sub>). Тепловые эффекты реакций рассчитывались по программе «HEAT» с учетом протекания в растворе наряду с реакциями комплексообразования и реакций кислотно-основного взаимодействия.

Тепловой эффект комплексообразования  $\text{NiAmp}^+$  ( $-10,25 \pm 0,5$  кДж/моль) существенно отличается от теплового эффекта комплексообразования  $\text{AgAmp}$  ( $-31,36 \pm 2,75$  кДж/моль).

Сравнительный анализ термодинамических характеристик, изученных и ряда модельных процессов, позволяет предположить, что координация катиона  $\text{Ni}^{2+}$  осуществляется с участием аминогруппы ампициллина, что приводит к ослаблению связи C—N и разрыву бета-лактамного цикла. В координации катиона  $\text{Ag}^+$  наряду с —NH<sub>2</sub> группой принимает участие и донорный атом S тиазолидиновой группы, что является дополнительным фактором стабилизирующим комплекс.

**CRYSTAL AND OPTICAL PROPERTIES OF NEW SUPRAMOLECULAR ADDUCT OF Zn-TPP  
UNIT WITH ISOQUINOLINE N-OXIDE LIGAND**

Oberda K.<sup>1</sup>, Deperasińska I.<sup>2</sup>, Nizhnik Y.P.<sup>3</sup>, Jerzykiewicz L.<sup>1</sup>, A.Szemik-Hojniak<sup>1</sup>

<sup>1</sup>University of Wrocław, Wrocław, Poland

<sup>2</sup>Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Warsaw, Poland

<sup>3</sup>Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia

*yakov\_nizhnik@mail.ru*

A novel, pentacoordinated supramolecular (1 : 1) complex of zinc tetraphenylporphin and isoquinoline N-oxide (ZnTPP-IQNO) was synthesized. Its crystal structure and crystal packing together with its optical properties were investigated by means of the single crystal X-ray technique, steady state and time-resolved spectroscopy combined with quantum-chemical DFT and TD DFT calculations.

The isoquinoline N-oxide ligand is directly coordinated to the zinc atom of the ZnTPP unit through the oxygen atom of the NO group and from two molecules of the complex a supramolecular dimer is formed. Due to different type of interactions between the dimers [O...H-C (2.675 Å) H-bonds, O...C contacts with the phenyl ring (3.130 Å; 3.215 Å), C-H...π type contacts between the two monomeric units...etc], the layers propagating both along the *a* and the *b* axis result in two- and three- dimensional suprastructure formation. Both in absorption and emission, besides the Soret and the Q band, various transitions have also been found in the higher energy region (250 – 400 nm). The results of TD DFT calculations show that these transitions are of different nature and besides the locally excited states originating from ZnTPP unit and the isoquinoline N-oxide ligand (LE ZnTPP and LE IQNO), also numerous the CT transitions have been found in the ZnTPP-IQNO complex. This latter proves that in the studied system, the electron transfer process takes place on excitation. The charge is shifted from the ZnTPP unit, as a strong electron donor to the isoquinoline N-oxide ligand, as electron accepting group.

Analysis of energy dissipation channels in supramolecular ZnTPP-IQNO system allowed us to divide the CT states into those with the charge separation and the charge recombination character. The emission of the S1 state (Q band) of the complex decays monoexponentially in ethyl acetate solution (1.92 ns) while a bi-exponential decay is observed in n-propanol [(2.5 ns (87%); 14.4 ns (13%)] and in the solid state [1.36 ns (67.5%), 7.31 ns (32.5%)] . The longer lived component in n-propanol is attributed to alcohol associates while that in the solid state to dimeric structures of ZnTPP-IQNO complex because that have been found by the X-ray experiment.

The emission spectrum of the solid complex does not show the Soret band at all and the two maxima (670 nm and 790 nm) belong to the Q (0-0) and to the CT band, respectively. The optical properties of ZnTPP-IQNO supramolecular assembly may be useful in design of photovoltaic solar energy cells.

### SYNTHESIS OF ENVIRONMENTALLY FRIENDLY WATER-SOLUBLE TANTALUM AND NIOBIUM COMPLEX PRECURSORS FOR FERROELECTRIC AND PHOTOCATALYTIC APPLICATIONS

Li A.D., Zhai H.F., Kong J.Z., Guo B.L., Wu D.

National Laboratory of Solid State Microstructures, Department of Materials Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, People's Republic of China adli@nju.edu.cn

Due to the great potentials of tantalate and niobate materials in ferroelectric and photocatalytic applications, development of proper tantalum or niobium precursors is urgently need [1-2]. In wet chemical synthesis of Ta-based or Nb-based oxide, alkoxides and chlorides of tantalum and niobium are most frequently used as starting sources. However, certain inherent problems are associated with them, such as relatively high cost, sensitivity to moisture and residual chloride contamination [3]. Recently a simple polymerizable complex (PC) route, known originally as the Pechini method, has been developed to solve these problems [4]. However, air-stable water-soluble tantalum and niobium precursors are still not easily available.

In this work, a simple novel route to synthesize environmentally friendly aqueous tantalum and niobium complex precursors has been developed using cheap and stable Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> or Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as starting source, based on the basic flux technique. Various analytical techniques have been employed to characterize the formation mechanism, purity, and thermal decomposition features of the complex precursors including oxalates, citrates, and tartarates. These Ta or Nb complex precursor solutions have higher Ta or Nb ion purity over 99% among detectable positive ions with the higher yield. IR analyses confirms that the element Ta or Nb exists in the precursor solution as the group of COO-Ta (Nb)-O. Using home-made Ta and Nb complex precursors, several photocatalytic nanopowders such as Ta-doped ZnO, BiNbO<sub>4</sub>, and BiTaO<sub>4</sub>, and ferroelectric materials such as SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (SBT) films and 0.65Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.35PbTiO<sub>3</sub> (PMN-PT) ceramics, have been prepared by a modified PC method. These powders have pure crystalline phases with uniform sizes of 20-100nm and larger specific surface area in the range of 9-30 m<sup>2</sup>/g, compared to conventional solid phase reaction at 1000-1300 °C. The photocatalytic properties such as degradation of organic dyes and inactivation of bacteria of nanopowders containing Ta or Nb have been detected. The ferroelectric and dielectric properties of SBT films and PMN-PT ceramics have also been characterized. Ta-doped ZnO exhibits excellent photocatalytic activity under visible light irradiation than pure ZnO powders. PC-derived SBT films and PMN-PT also show comparable ferroelectric and dielectric properties with those from metalorganic decomposition method and conventional solid phase reaction. All these indicate that water-soluble Ta and Nb complex precursors are potential and competitive candidates for fabrication of tantalate and niobate functional materials in photocatalyst and ferroelectric applications.

1. Z.G. Zou J.H. Ye K. Sayama, H. Arakawa. *Nature*, 2001, **414**, 625-627.
2. J.F. Scott., C.A. Paz de Araujo. *Science*, 1989, **246**, 1400-1402.
3. J. Szanics, M. Kakihana. *Chem. Mater.*, 1999, **11**, 2760-2763.
4. M.P. Pechini. *U.S. Patent*, 1967, No. 3330697.

### КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ 18-КРАУН-6-СОДЕРЖАЩЕГО БИТИОФЕНА С КАТИОНАМИ ДИАММОНИЯ

Петрова Ж.С.<sup>1</sup>, Луковская Е.В.<sup>1</sup>, Федорова О.А.<sup>2</sup>, Федоров Ю.В.<sup>2</sup>, Бобылева А.А.<sup>1</sup>, Анисимов А.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

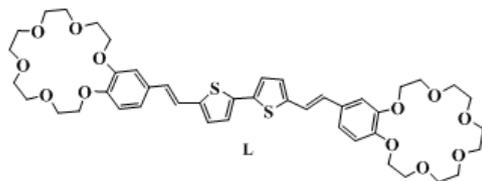
<sup>2</sup> Институт элементоорганических соединений РАН, Москва, Россия

[zhanna.petrova.msu@gmail.com](mailto:zhanna.petrova.msu@gmail.com)

Одними из активно изучаемых краун-эфирных соединений в настоящее время являются краунированные тиофены и бензотиазолы. Краун-эфиры, обладающие ионофорными свойствами, способны значительно изменять электронные и оптические характеристики всей сопряженной системы, что дает возможность использовать их в качестве оптических сенсоров катионов металлов и ионов аммония. Последние предоставляют широкие возможности для тонкого управления строением и фотохимическими свойствами супрамолекул, поскольку ассортимент аммонийных соединений намного больше по сравнению с неорганическими субстратами.

#### Секция 4

В работе определены стехиометрия и константы комплексообразования тиофенсодержащего краунированного лиганда (**L**) с солями диаммония, содержащих 8, 10 и 12 метиленовых звеньев, и исследована возможность их самопроизвольной организации в супрамолекулярные ансамбли.



Логарифмы констант комплексообразования лиганда **L** с катионами диаммонийных солей, определенные методом спектрофотометрического титрования, составили, соответственно,  $5.16 \pm 1.55$ ,  $5.36 \pm 0.145$  и  $5.10 \pm 0.108$ . С использованием масс-спектрометрии при ионизации электрораспылением (ИЭР) подтверждено образование комплексов состава 1:1. При исследовании комплексообразования методом ЯМР  $^1\text{H}$  обнаружено, что сигналы протонов метиленовых мостиков диаммонийных солей при комплексообразовании с лигандом смещаются в область сильных полей на достаточно большую величину ( $\sim 0.2$ - $0.25$  м.д.). При этом ЯМР-спектр комплекса не содержит сигналов протонов свободного лиганда. Такие явления могут объясняться анизотропным эффектом, возникающим при расположении метиленовой цепочки диаммония вдоль хромофорной протяженной молекулы лиганда, а в растворе диаммонийной соли и лиганда существует равновесие между монокомплексами, когда то один, то другой краун-эфирный фрагмент связывают аммонийные группы. Разрыв и образование водородных связей происходят достаточно быстро, что не позволяет различить в ЯМР-спектре свободный и закомплексованный лиганд, а также является причиной того, что диаммонийная соль держится вдоль молекулы хромофора. Таким образом, изучение комплексообразования краунсодержащего производного битиофена с диаммонийными солями в выбранных условиях с использованием методов УФ, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии показало образование одного типа комплекса, в котором лиганд и диаммонийный дикатион содержатся в эквимолекулярном соотношении.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 09-03-00550.*

#### КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ 3d-МЕТАЛЛОВ СО СРЕПТОМИЦИНОМ И АМИКАЦИНОМ

Лапшин С.В., Кулакова Ю.С., Цветкова И.С.

*Тверской государственный университет, Тверь, Россия sogar@mail.ru*

Постоянно возрастающее число применяемых в медицине антибиотиков делает актуальным изучение их взаимодействия с катионами металлов, прежде всего, присутствующих в биологических системах. Одними из наиболее применяемых антибиотиков являются аминогликозиды и в частности стрептомицин и амикацин

В данной работе методом рН-метрического титрования было проведено исследование комплексообразования ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  со стрептомицином и амикацином на фоне нитрата калия 0.1М при температуре 25.0 $^{\circ}\text{C}$ . Для выполнения работы использовали сульфат антибиотика (порошок для инъекций). Титрование проводили раствором NaOH точной концентрации.

Математическая обработка рН-метрических данных была проведена с использованием специализированной программы расчета химических равновесий New DALSFЕK (КСМ Soft, 2000 г.). Критерием правильности выбранной модели служило сходимость экспериментальной кривой титрования с кривой, полученной программой в ходе расчета. Определены десятичные константы устойчивости для каждого комплексообразователя.

Также в данной работе для изучения комплексообразования ионов меди(II), никеля(II) и кобальта(II) со стрептомицином и амикацином были определены спектрофотометрические характеристики. Определено, что антибиотики – лиганды сильного поля, оптимальным соотношением Me:L является 1:2, найдены коэффициенты молярного поглощения комплексов.

Были получены твердые комплексы путем экстрагирования их из водных растворов этанолом. Для подтверждения структуры комплексных соединений были сняты ИК-спектры, определены атомы лиганда принимающие участие в связи с комплексообразователем. Также был определен элементный состав каждого комплексного соединения. Методами ДСК и термогравиметрии было установлено содержание кристаллизационной воды в комплексах.

*Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 – 2013 гг.». Номер конкурса НК-595(6).*

## ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ БЕТА-ЛАКТАМНЫХ АНТИБИОТИКОВ

Алексеев В.Г., Алексеева Е.П.

*Тверской государственный университет, Тверь, Россия*

*vg\_alekseev@rambler.ru*

Выделены в твердом состоянии и исследованы методом ИК спектроскопии комплексные соединения бета-лактамовых антибиотиков цефазолина, цефтриаксона и оксациллина с некоторыми типичными комплексообразователями. Комплексы получены в результате взаимодействия натриевых солей антибиотиков и нитратов металлов водном растворе. Спектры записаны на Фурье-ИК-спектрофотометре Equinox 55 в диапазоне 4000 – 400 см<sup>-1</sup> для образцов в виде таблеток с КВг. Наблюдаемое изменение частоты и интенсивности полос поглощения антибиотиков в комплексах говорит об образовании координационных связей ковалентного характера с катионами металлов. Результаты представлены в таблице.

Антибиотик	Комплексо-образователь	Функциональные группы (донорные атомы), участвующие в координации
Цефазолин	Ni(II)	Тетразольный цикл (N), амидная (N)
	Zn(II)	Тетразольный цикл (N), бета-лактамовая (O)
	Cd(II)	Тетразольный цикл (N), бета-лактамовая (O), амидная (N)
	Fe(III)	Карбоксилатная (O), бета-лактамовая (O), амидная (O)
	Al(III)	Карбоксилатная (O), бета-лактамовая (O)
	La(III)	Карбоксилатная (O)
Цефтриаксон	Ni(II)	Аминогетразольный цикл (N), бета-лактамовая (O), амидная (O)
	Zn(II)	
	Cd(II)	
	Fe(III)	Карбоксилатная (O), бета-лактамовая (O), амидная (O)
	Al(III)	
	La(III)	
Оксациллин	Ni(II), Zn(II), Cd(II)	Изоксазольный цикл (N), бета-лактамовая (O), амидная (N)
	Al(III), La(III)	Изоксазольный цикл (O), карбоксилатная (O), бета-лактамовая (O)

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

## ГЕЛИ НА ОСНОВЕ СЕРЕБРЯНЫХ КОМПЛЕКСОВ БЕТА-ЛАКТАМНЫХ АНТИБИОТИКОВ

Алексеев В.Г., Алексеева Е.П., Пахомов П.М.

*Тверской государственный университет, Тверь, Россия*

*vg\_alekseev@rambler.ru*

Исследование взаимодействия бета-лактамовых антибиотиков (пенициллинов и цефалоспоринов) с ионами серебра(I) показало, что при определенных условиях образуются устойчивые во времени тиксотропные гели. Механизм гелеобразования пока не вполне ясен. Предполагается образование полимерных серебряных комплексов антибиотиков. При взаимодействии растворов натриевой соли оксациллина и нитрата серебра гель образуется при мольном соотношении оксациллин : серебро от 1:1 до 9:1. Возможно получение гелей как из водных растворов, так и из смесей воды с диметилсульфоксидом (до 50 % об. ДМСО) или этанолом (до 40 % об. этанола). В гелеобразующую систему могут быть введены некоторые лекарственные и биологически активные вещества: бензилпенициллин, клотримазол, соли цинка. При взаимодействии растворов натриевой соли цефотаксима и нитрата серебра гелеобразование происходит при молярном соотношении цефотаксим : серебро от 1:1 до 1:3. Возможно получение гелей как из водных растворов, так из смесей воды со спиртом. Методом Фурье ИК спектроскопии (Bruker Equinox 55), установлено, что гелеобразование не влияет на химическую структуру антибиотика, между анионами антибиотиков и катионами серебра образуются связи преимущественно ковалентного характера. Исследование гелей и растворов методами просвечивающей электронной микроскопии (Carl Zeiss Leo 912 AB OMEGA) и динамического рассеяния лазерного излучения (Malvern ZetaSizer Nano ZS) выявило образование нитевидных супрамолекулярных структур диаметром около 20 и длиной в сотни нанометров. Исследования на тестовых культурах

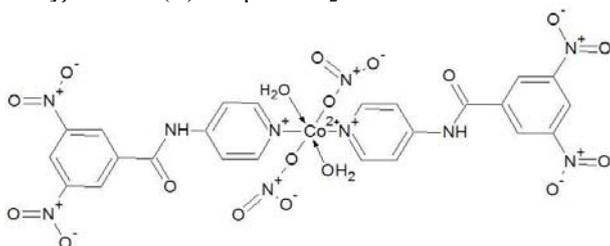
микроорганизмов показали повышенную активность и более широкий спектр антимикробного действия гелей по сравнению с равными по концентрации растворами антибиотиков и нитрата серебра. Оксациллин-серебряные и цефотаксим-серебряные гели перспективны для применения в медицине как весьма удобная комбинированная лекарственная форма антибиотиков и серебра, обладающая антимикробным, ранозаживляющим и микоцидным (при введении клотримазола) действием.

*Работа выполнена при финансовой поддержке программы У.М.Н.И.К. Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере. Гос. контракт № 14008*

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩЕГО МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСА В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДНОАКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА В МЕМБРАНЕ ИСЭ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИТРАТ-ИОНОВ

Немилова М.Ю., Паутова А.К., Шведене Н.В., Ильина И.Г., Михалев О.В., Плетнев И.В.  
 Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия  
 mnemilova@mail.ru

Определение микроколичеств нитритов и нитратов в водах, почвах, пищевых продуктах и кормах относится к числу важных экологических задач. Это связано с широким и часто неумеренным применением нитратов в качестве удобрений, продуктами неполного восстановления которых являются нитриты и канцерогенные нитрозоамины. Существующие нитрат-селективные электроды не всегда обладают низкими пределами обнаружения и высокой селективностью. Чаще всего определению нитрата мешают хлорид-ионы. Поэтому поиск новых, более селективных электродноактивных компонентов мембраны нитрат-селективных электродов является актуальной задачей. В качестве активного компонента мембраны нами исследовано металлокомплексное соединение бис-{4-[N-(3,5-динитробензамидо)пиридинат]}кобальт(II) нитрат • 2H<sub>2</sub>O:



Данное соединение синтезировано в ходе поиска новых супрамолекулярных металлокомплексных систем донорно-акцепторного типа исходя из 3,5-динитро-N-(4-пиридил)бензамида, относящегося к классу органических автокомплексов, и гексагидрата нитрата кобальта. На основе синтезированной структуры приготовлена пластифицированная мембрана ИСЭ, содержащая поливинилхлорид и пластификатор – нитрофенилоктиловый эфир. Зависимость электродного потенциала ИСЭ от активности нитрат-иона, крутизна электродной функции имеет значение близкое к теоретическому (56,6 мВ/дек), нернстовский интервал электродной функции составляет (1×10<sup>-1</sup> – 1×10<sup>-4</sup>)М, предел обнаружения -c<sub>min</sub> = 2×10<sup>-5</sup> М. Установлено, что в интервале рН 4,3-9,5 значение электродного потенциала ИСЭ меняется незначительно и, следовательно, эту область можно считать рабочей областью функционирования нитрат-селективного электрода. Методом бионных потенциалов оценена селективность ИСЭ к нитрату в присутствии посторонних анионов. Из результатов исследования следует, что возможно определение нитрат-ионов в присутствии сульфат-, хлорид-, нитрит- и бромид-ионов, а также возможно определение нитрат-ионов в присутствии десяти- и стократного количества нитрит- и хлорид-ионов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 11-03-01165.*

### СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ Ln-СОДЕРЖАЩИХ МЕЗОГЕНОВ В ИЗОТРОПНЫХ И АНИЗОТРОПНЫХ ФАЗАХ В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК ОРГАНИЧЕСКОГО КОМПОНЕНТА

Селиванова Н.М.<sup>1</sup>, Галеева А.И.<sup>1</sup>, Галяметдинов Ю.Г.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия,

<sup>2</sup>Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского КазНЦ РАН, Казань, Россия  
 natsel@mail.ru

Лиотропные металломезогены представляют собой перспективный класс соединений, привлекающих повышенный интерес, как в фундаментальном, так и в прикладном аспектах. Присутствие в анизотропной среде иона металла позволяет получать уникальные материалы, обладающие качественно новой совокупностью физико-химических свойств. В этом плане особую роль играют ионы лантаноидов,

благодаря своим магнитным, оптическим и каталитическим свойствам, расширяя область практического применения таких систем в нанотехнологии, молекулярной оптоэлектронике, катализе и биотехнологии. Поскольку мезоморфные лиофазы на основе сурфактантов представляют собой супрамолекулярные ассоциаты сферических, цилиндрических или пластинчатых мицелл, важным является исследование самоорганизации молекул ПАВ. В данной работе представлены данные изучения совместной ассоциации молекул ПАВ и ионов лантаноидов, влияния добавок органического компонента на процессы мицеллообразования и надмолекулярную организацию в концентрированном – жидкокристаллическом состоянии. Комплексом методов (тензиометрии, ДРС, ЭПР, ЯМР, ПОМ, ДСК, РФА) были исследованы системы на основе неионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) – монодецилового эфира декаэтиленгликоля  $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_{10}H$  ( $C_{12}EO_{10}$ ), монодецилового эфира тетраэтиленгликоля  $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_4H$  ( $C_{12}EO_4$ ), цвиттер-ионного ПАВ  $N,N$ -диметилдодециламинооксида  $(CH_3(CH_2)_{11}N(O)(CH_3)_2)$  ( $C_{12}DMAO$ ) и нитратов лантаноидов  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  и  $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  в водных и водно-деканольных средах. Изучение влияния ионов лантаноидов и добавок деканола на процессы самоорганизации и поверхностно-активные свойства растворов ПАВ ( $C_{12}EO_{10}$ ,  $C_{12}EO_4$ ,  $C_{12}DMAO$ ), показало существенное изменение поверхностного натяжения и значения критической концентрации мицеллообразования по сравнению с бинарными системами ПАВ/вода, связанное с координацией иона  $Ln(III)$  кислорода молекулы ПАВ, приводящее к уменьшению степени гидратации последних. Показано, что при этом уменьшается число агрегации и увеличивается гидродинамический размер мицелл. Методом ЭПР исследованы водно-деканольные растворы  $C_{12}DMAO/Gd(III)$ , установлены границы мицеллообразования и размеры ближайшего к парамагнитному центру (иону  $Gd(III)$ ) окружения. Методами ПОМ и рентгеновской дифракции в малых углах идентифицированы способы надмолекулярной организации молекул в мезофазах. Построены фазовые диаграммы состояния, определены температурные и концентрационные пределы управления типом надмолекулярной организации, геометрическими и термодинамическими параметрами лиотропных систем. Показано, что введение металла значительно увеличивает температурный интервал существования мезофазы, а добавление деканола расширяет концентрационную область существования лиотропных мезофаз и способствует появлению новых фаз.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 11-03-00679-а.*

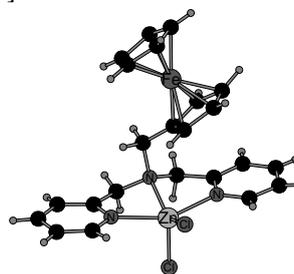
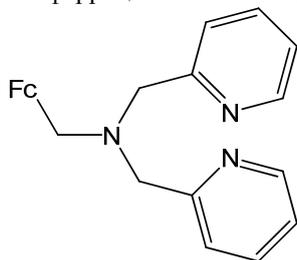
### КОМПЛЕКСЫ БИОМЕТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИЕ ДИПИКОЛИЛАМИН И ФЕРРОЦЕН, КАК ИНГИБИТОРЫ ПЕРОКСИДНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЛИПИДОВ

Павловец В.В.<sup>а</sup>, Орлова С.И.<sup>а</sup>, Шпаковский Д.Б.<sup>а</sup>, Мелешонкова Н.Н.<sup>а</sup>, Милаева Е.Р.<sup>а</sup>, Киреева Е.Г.<sup>б</sup>,  
Дубова Л.Г.<sup>б</sup>, Шевцова Е.Ф.<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

<sup>б</sup>Институт физиологически активных веществ Российской Академии Наук, Черноголовка, Россия  
viktorija\_508@mail.ru

Пероксидное окисление липидов (ПОЛ) является одной из важных причин повреждения клеточных мембран, что приводит к некрозу клетки. В настоящей работе в качестве редокс-активных ингибиторов ПОЛ получен ряд комплексов биометаллов [Mn (2), Fe (3), Co (4), Ni (5), Cu (6), Zn (7)] на основе дипиколиламин- ферроценилметилбис(2-пиридилметил)амин **1** [1].



Комплексы **2-7** охарактеризованы методами спектроскопии ЯМР и ИК, масс-спектрометрии MALDI TOF и элементного анализа. Структура комплекса **7** определена методом РСА. Установлено, что катион Zn координирован тремя атомами азота лиганда, а пиридиновые кольца не являются структурно идентичными из-за несимметричности расположения ферроценильного фрагмента относительно пиридиновых циклов в кристалле.

В работе исследовано влияние полученных соединений на индуцированное  $Fe^{III}$  и  $tBuOOH$  ПОЛ мозга крыс линии Wistar и определены значения  $IC_{50}$ . Показана критическая роль металла в проявлении ингибирующей активности. В первом случае все соединения проявили достаточно высокую ингибиторную активность (ингибирование на 92-95 % при концентрации комплексов 30  $\mu M$ ),

во втором – все соединения, за исключением **3**, оказались ингибиторами ПОЛ, а комплекс **3** проявил прооксидантную активность. Были проведены эксперименты по выживаемости нейронов коры мозга крыс при инкубировании их с полученными соединениями. Соединения **1,2,4-7** проявляют низкую токсичность, а комплекс железа **3** оказался нетоксичным.

Данные политопные мультиэлектронные редокс-системы, объединяющие в одной молекуле два активных сайта, содержащих ион металла, открывают возможность для поиска новых типов фармацевтических препаратов.

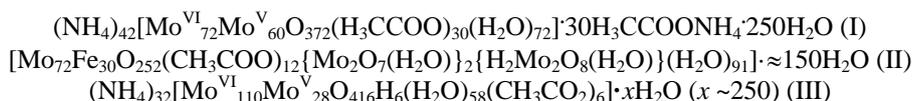
*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 11-03-01134, 11-03-01165, 10-03-01137), Программы № 9 “Медицинская химия” ОХНМ РАН.*

1. A.J. Evans, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 983-994.

## ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ И ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ

Остроушко А.А., Тонкушина М.О., Гргегоржевский К.В., Прокофьева А.В.  
Уральский государственный университет им. А.М.Горького, Екатеринбург  
alexandre.ostroushko@usu.ru

Полиоксометаллаты (ПОМ) на основе молибдена, вольфрама (гептамолибдат - ГМА, додекавольфрамат аммония - ДВА) - соединения, растворимые в воде. Как было показано ранее [1], они способны к образованию комплексов с водорастворимыми неионогенными полимерами: поливиниловый спирт (ПВС), поливинилпирролидон (ПВП), метилцеллюлоза (МЦ) и др. В наших работах недавнего времени [2] установлено, что указанные полимеры могут образовывать комплексы в водных растворах и с соединениями более сложного строения, такими как полиоксомолибдаты **I** со структурой типа кеплерата (сходна со структурой букибола или фуллерена), в том числе с замещением другими элементами **II**, а также торообразными соединениями **III**:



В комплексах с крупными анионами полиоксометаллатов макромолекулы полимеров покрывают поверхности полианионов с образованием водородных связей между функциональными группами и атомами кислорода на поверхности ионов ПОМ. Скорость образования таких комплексов зависит от условий, но, по-видимому, не очень велика, учитывая большой размер реагирующих объектов. Обращает на себя внимание тот факт, что физические свойства  $X$  комплексов в зависимости от соотношения количества полимерного компонента и ПОМ подвержены существенным колебаниям, по крайней мере, в период формирования комплексов.  $X=f(C_{\text{полимер}}/C_{\text{ПОМ}})$  – ломаная линия. Отмечены колебания оптической плотности водных растворов ПОМ-полимер [2], выходящие за пределы погрешности измерений. Аналогичным образом [1] при взаимодействии с полимерами ГМА и ДВА существенным колебаниям подвергались такие характеристики, как показатель преломления, динамическая вязкость, электропроводность и др. При достижении определенной концентрации полимерного компонента по отношению к ПОМ наблюдали стабилизацию свойств [2]. Изучение наблюдаемого явления, которое мы назвали условно осцилляцией физических свойств (ОФС) указывает на его распространение на разные полиоксометаллаты и полимеры. Это в свою очередь позволяет выдвинуть гипотезу, которая, конечно, требует дальнейшей проверки и обсуждения. Обнаруженное явление, несмотря на кажущуюся случайность осцилляций, выглядит вполне закономерным.

Для объяснения ОФС может быть использована обусловленная термодинамическими факторами [3] неоднородность распределения компонентов в полимерно-солевых системах. Неоднородность сильно влияет на свойства систем, в частности, их электронную структуру. Ионы ПОМ неоднородно распределяются между макромолекулярными цепями в растворах и в пределах одной цепи. Так же могут, вероятно, распределяться цепи полимеров по отношению к полианионам ПОМ. При небольшом изменении соотношения компонентов из-за их перераспределения колебания аддитивных физических свойств могут быть уже значительными и происходить дискретно, что мы и наблюдаем.

*Благодарим РФФИ (грант 10-03-00799).*

1. А.А. Остроушко, Н.В. Вилкова, К.А. Попов. *Ж. неорг. химии*, 2000, **45**, 712-718.
2. А.А. Остроушко, М.Ю. Сенников, М.О. Тонкушина. *Ж. неорг. химии*, 2009, **54**, 666.
3. А.А. Остроушко, А.Ю. Зубарев и др. *Ж. неорг. химии*, 2004, **49**, 1123-1128.

## ФЕРРОМАГНИТНЫЕ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИЕ НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Войциховская С.А., Соколов М.Е., Панюшкин В.Т.

Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

sv\_an\_rud@mail.ru

Концентрация магнитных нановключений в полимерной матрице играет особо важную роль в формировании магнитных свойств полимерного композитного материала [1]. Известно [2], что ансамбль однодоменных частиц малой концентрации, как правило, проявляет суперпарамагнитные свойства. При увеличении содержания магнитной компоненты происходит структурная перестройка материала от суперпарамагнитного к ферромагнитному состоянию. Область значений концентраций, характеризующая такой переход, носит название порога перколяции.

Нами была получена серия кобальтсодержащих полимеров на основе сополимера этилметакрилата и акриловой кислоты в соотношении 100:1. Наночастицы кобальта получали термолизом  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  в 5%-ном растворе указанного сополимера в толуоле. Концентрация кобальта в сухой массе композита составляла 50,7 мас.%. При этом образовывались узкодисперсные частицы кобальта со средним размером 4-6 нм.

Разбавлением полученного раствора кобальтсодержащего композитного полимера раствором исходного сополимера и последующей обработкой раствора в ультразвуковой бане в течение одного часа были получены растворы, содержащие 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 мас.% (от сухой массы композита) кобальта. Используя полученные растворы, были приготовлены их тонкие пленки толщиной 1 мкм.

Спектры ФМР регистрировались на спектрометре ЭПР JES-FA 300 при комнатной температуре на частоте 9,15 ГГц. Измерения проводились при разной ориентации постоянного магнитного поля  $H$  от параллельной относительно плоскости пленки до перпендикулярной. Эффективную намагниченность рассчитывали согласно модели Киттеля [3].

Анализ спектров ФМР тонкопленочных образцов показал, что с изменением угла подмагничивания  $\alpha$  от  $0^\circ$  до  $90^\circ$  относительно плоскости образца значение резонансного поля возрастает, что свидетельствует о наличии магнитной анизотропии. При этом максимальное значение величины резонансного поля достигается при  $\alpha=90^\circ$ , а минимальное – при  $0^\circ$ . Эффективная намагниченность образцов резко возрастает при достижении концентрации магнитной фазы в образцах более 30 мас.%, что свидетельствует о структурной перестройке магнитного материала при достижении данных концентраций. Можно утверждать, что полученный нами композитный полимерный материал начинает обладать ферромагнитными свойствами при концентрации магнитных наночастиц более 30 мас.%. Однако при таких концентрациях магнитных наночастиц прочностные свойства полимерных материалов серьезно ухудшаются [2,4].

1. Г.Б. Сергеев. *Успехи химии*, 2001, **70**, 915-933.
2. Л.Н. Котов, Л.С. Носов, Ф.Ф. Асадуллин. *Ж. техн. физики*, 2008, **78**, 60-65.
3. Е.С. Боровик, В.В. Еременко, А.С. Мильнер. *Лекции по магнетизму*, М.: Физматлит, 2005.
4. А.А. Бучаченко. *Успехи химии*, 2003, **72**, 419-437.

## КООРДИНАЦИОННЫЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АССОЦИАТОВ ХЛОРОФИЛЛА

Лобанов А.В.<sup>1</sup>, Синько Г.В.<sup>2</sup>, Смирнов Н.А.<sup>2</sup>, Комиссаров Г.Г.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup>Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики им. Е.И. Забабахина, Снежинск, Россия  
avlobanov@mail.ru

Многие природные порфирины функционируют в составе мультимеров. Известно, что хлорофилл (Chl) в хлоропластах растений представлен множеством ассоциированных форм. Кроме того, синтетические порфирины, перспективные для фотобиологии и фармакологии, также часто имеют необычные физико-химические свойства, находясь в супрамолекулярных комплексах и наночастицах. Особый интерес представляет выяснение закономерностей взаимодействия активных форм кислорода (АФК) с ассоциированными металлокомплексами порфиринов [1].

В настоящей работе рассмотрены процессы взаимопревращения АФК в насыщенных кислородом воздуха системах, содержащих Chl, при освещении. Облучение проводили светом галогенной лампы в комплекте с линзами, конденсором и светофильтром КС-13, отсекающим излучение с  $\lambda < 630$  нм, в кварцевых кюветах толщиной 1 см. Мощность светового потока составляла 20-80 мВт/см<sup>2</sup>.

Проанализированы мицеллярные, липосомальные и белковые системы на основе Chl, растворы Chl в  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ , EtOH с добавками воды (смешанные или двухфазные системы) и водные суспензии микронных и наноразмерных кремнезёмов с адсорбированным Chl. Квантовохимические расчеты комплексов  $\text{Chl}\dots\text{O}_2$  и  $\text{Chl}\dots\text{H}_2\text{O}_2$  выполнены с набором базисных функций 6-31G\*\* в DFT-приближении с использованием обменно-корреляционного функционала PBE1PBE в программе Gaussian 03.

Разложение  $\text{H}_2\text{O}_2$ , как обнаружено экспериментально, легче осуществляется ассоциатами  $\text{Chl}_n$  как в растворах, так и на поверхности носителей. Расчетами модельных систем  $\text{Chl}_2$  и  $\text{Chl}_3$  выявлены их предпочтительные структуры, геометрия, энергия связывания и активные центры координации. Несмотря на множество локальных минимумов энергии бинарной системы  $\text{Chl}\dots\text{H}_2\text{O}_2$ , наиболее выгодным является связывание с ионом магния. Образование АФК, напротив, эффективнее происходит при участии мономерного Chl. Показано, что промежуточные частицы при образовании  $\text{H}_2\text{O}_2$  – это  $^1\text{O}_2$ ,  $\text{HO}^\bullet$  и  $\text{O}_2^{\bullet-}$  (соотношение радикальных АФК зависит от pH). По расчетам энергий взаимодействия Chl выступает как фотосенсибилизатором  $^1\text{O}_2$ , так и частично его тушителем. В случае ассоциированного Chl процесс подавляется вследствие триплет-триплетной аннигиляции. Кинетический анализ подтверждает, что центром координации  $\text{O}_2$  является ион магния.

*Работа выполнена при финансировании грантом Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук МК-227.2011.3, программы Президиума РАН № 3 и № 25, Ведущей научной школой (грант НШ-65059.2010.3)*

1. A.V. Lobanov, N.A. Rubtsova, Yu.A. Vedeneva, G.G. Komissarov. *Doclady Chemistry*, 2008, **421**, 190-193.

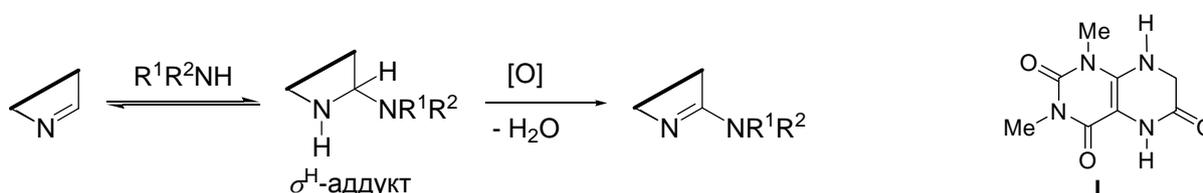
## СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ МЕХАНИЗМ АЛКИЛАМИНИРОВАНИЯ ЛУМАЗИНОНА

Буров О.Н., Клецкий М.Е., Гулевская А.В., Коган В.А.

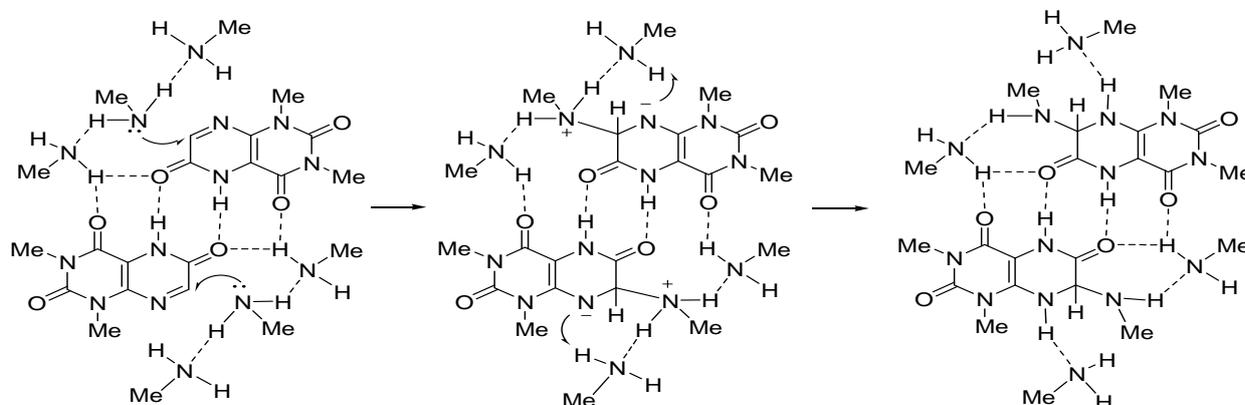
*Химический факультет Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия  
all13@yandex.ru*

Эффективная стратегия синтеза алкиламинопроизводных  $\pi$ -дефицитных аренов и гетаренов основана на нуклеофильном замещении водорода в реакции окислительного алкиламинирования.

Известно, что окислительное алкиламинирование протекает по двухстадийному механизму, включающему образование  $\sigma^H$ -аддукта и последующую окислительную ароматизацию:



Нами выполнены квантовохимические DFT-расчеты в базе V3LYP/6-31G\*\* возможных путей первой (лимитирующей) стадии окислительного алкиламинирования лумазинона **I** (1,3-диметилптеридин-2,4,6(1H,3H,5H)-триона). По данным расчетов, реакция алкиламинирования лумазинона представляет собой супрамолекулярный процесс с участием двух молекул лумазинона и шести молекул алкиламина:



Процесс происходит с прогрессивным понижением полной энергии системы, а энергетические барьеры отдельных стадий не превышают 9-12 ккал/моль.

## FUNCTIONALIZED OXOVANADIUM INORGANIC LATTICES WITH COPPER AND MANGANESE COORDINATION COMPOUNDS

D.Venegas-Yazigi<sup>1,2</sup>, M.Saldías<sup>2,3</sup>, K.Valdes de la Barra<sup>1,2</sup>, A.Vega<sup>2,4</sup>, V.Paredes-García<sup>2,5</sup>, E. Le Fur<sup>6,7</sup>, E. Spodine<sup>2,8</sup>

<sup>1</sup> Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile, Santiago, Chile, USACH.

<sup>2</sup> CEDENNA, Santiago, Chile.

<sup>3</sup> Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Santiago, Chile

<sup>4</sup> Universidad Andres Bello, Departamento de Ciencias Químicas, Santiago, Chile.

<sup>5</sup> Departamento de Química, Universidad Tecnológica Metropolitana, Santiago, Chile.

<sup>6</sup> ENSCR, CNRS, UMR 6226, Rennes, France.

<sup>7</sup> Université Européenne de Bretagne, France.

<sup>8</sup> Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile, Santiago, Chile  
diego.venegas@usach.cl

The design and synthesis of hybrid materials derived from the oxometallic inorganic lattices has focused the attention in materials science due to the possibility to change the physicochemical properties of the inorganic lattice by the functionalization with both, coordination complexes and/or organic molecules. The diamagnetic VO lattices can be modified from a magnetic point of view, by the functionalization with paramagnetic coordination compounds such as copper or manganese complexes [1,2]. This diamagnetic lattice offers the possibility to host the complexes and to provide super-exchange pathways in order to confer cooperative magnetic properties to the material. The functionalization of these lattices also modifies the dimensionality of the matrix. In this work we present the structural and magnetic study of VO and VPO lattices functionalized with manganese and copper complexes.

### References

- [1] Y.Cui, G. Li, H. Meng, Y. Xing, H. Ding, J. Sun, L. Liu, W. Pang, *Inorg. Chem. Commun.*, 2004, **7**, 909-911.  
[2] E. Spodine, D. Venegas-Yazigi, S. Ushak, V. Paredes-García, M. Saldías, E. Le Fur, J-Y. Pivan, *Polyhedron*, 2007, **26**, 2121-2125.

### Acknowledgements

The authors thank FONDECYT 1080316 and Financiamiento Basal Program FB0807 for partial financial support. Authors acknowledge ECOS-CONICYT C08E02 International Project. This work was done under the LIA-MIF CNRS 836 Collaborative Program. MS thanks CONICYT for the 21050162 and AT-24071044 doctoral scholarships.

## АКВАГИДРОКСОКОМПЛЕКСЫ ХРОМА(III) И ЦИНКА(II) КАК ПРЕКУРСОРЫ В СИНТЕЗЕ ГИДРОКСИДНО-ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Телущенко Е.А.<sup>1</sup>, Баев А.К.<sup>2</sup>, Степаненко В.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны НАН Б, Беларусь

<sup>2</sup> Международный государственный экологический университет имени Сахарова, Беларусь  
Elena.Telushenko@gmail.com

Одним из приоритетных научных направлений является создание научно обоснованной системы прогнозирования результатов синтеза новых материалов с молекулярным распределением компонентов. Решение этой задачи возможно лишь при наличии количественной информации о корреляциях между физико-химическими параметрами прекурсоров и свойствами синтезируемых на их основе материалов. Данный доклад посвящен рассмотрению таких корреляций на примере цепочки “растворенные аквагидроксикомплексы хрома(III) и цинка(II) – получаемые из них гидроксиды – оксиды, образующиеся при термоллизе последних”.

Методами диализа, рН-метрии и потенциометрического титрования изучен совместный гидролиз ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ . Предложена схема и установлены условия образования гетероядерных гидроксокомплексов. Показано, что термодинамически наиболее стабильные гетероядерные гидроксокомплексы образуются в растворах с мольным отношением  $\text{Cr}^{3+}:\text{Zn}^{2+}=3:7$ . Определены энергии активации образования полиядерных гидроксокомплексов и выявлено кинетическое преимущество образования гетероядерных частиц  $\text{Cr}^{3+}-\text{Zn}^{2+}$  по сравнению с двумя фракциями гомополимеров. Проведена количественная оценка термодинамической устойчивости гидроксополимеров. Получены корреляции констант полиядерного гидролиза и  $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{\text{n}+}]$  от состава раствора и установлена степень влияния ионов  $\text{Zn}^{2+}$  на гидролиз  $\text{Cr}^{3+}$ . Методом соосаждения из нитратных водных растворов получены и исследованы методами ИК-спектроскопии, дифференциального термического, рентгенофазового и химического анализа двойные

гидроксиды Cr(III)-Zn(II) различного состава ( $ZnCr_2(OH)_8 \cdot nH_2O$  ( $n = 5.5 - 7.0$ ),  $Zn_2Cr_2(OH)_{10} \cdot 7.2H_2O$ ,  $Zn_4Cr_2(OH)_{14} \cdot 7.5H_2O$ ) и продукты их термического разложения. На основании термогравиметрических данных установлены температурные интервалы различных видов дегидратации, определены их энергии активации и выявлена главенствующая роль оловых и оксоловых связей в сохранении структуры растворенных гидроксокомплексов при их переходе в твердую фазу. Охарактеризованы межчастичные взаимодействия в изученных многокомпонентных системах, установлены связи между процессами образования гидроксокомплексов в водных растворах и типом синтезируемых на их основе твердофазных соединений. Показана возможность применения гидроксидного метода синтеза [1, 2], основанного на стехиометрическом соответствии количества вводимых в систему OH-групп количеству ионов металлов в растворе, для низкотемпературного синтеза шпинели  $ZnCr_2O_4$  и ее твердых растворов с ZnO с содержанием шпинельной фазы 50 и 25 мол.% соответственно.

1. М.Н. Копылович, А.М. Кириллов, А.К. Баев. *Ж.неорг.химии*, 2001, **46**, 1066-1072.
2. Е.А. Телущенко, А.М. Кириллов, М.Н. Копылович, А.К. Баев. *Ж.неорг.химии*, 2003, **48**, 305-312.

### СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НОВОЙ СЕРИИ ФОСФИН-АЛКИНИЛЬНЫХ Au(I)-Cu(I) КОМПЛЕКСОВ

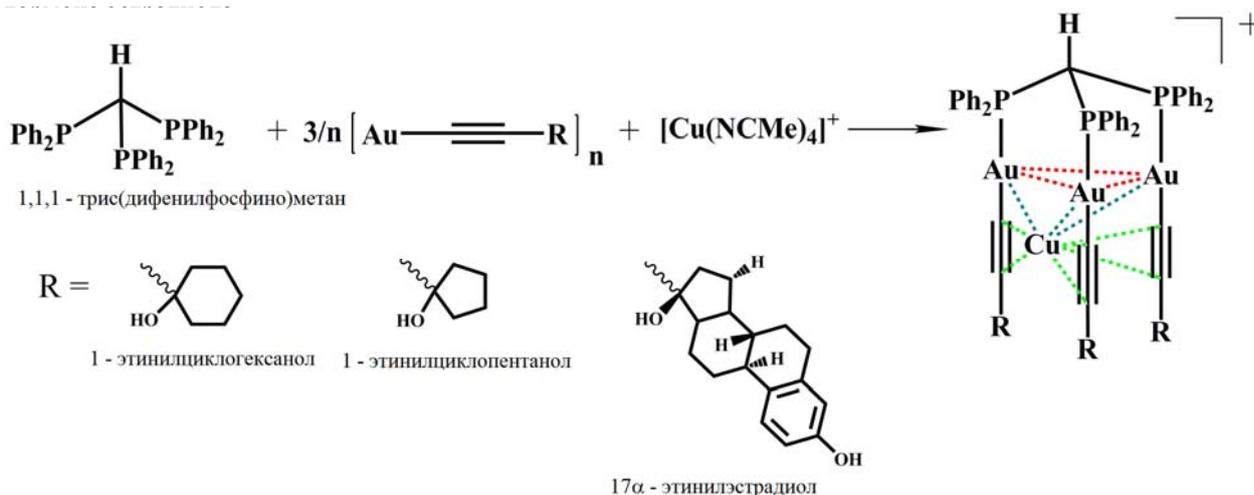
Шакирова Ю. Р.<sup>1</sup>, Грачёва Е. В.<sup>1</sup>, Туник С. П.<sup>1</sup>, Кошевой И. О.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>University of Eastern Finland, Joensuu, Finland  
degget2006@gmail.com

Гетерометаллические Au(I)-Cu(I) алкинильные и фосфин-алкинильные кластерные комплексы все чаще становятся объектами исследований, что в первую очередь связано с их уникальными люминесцентными свойствами. [1-3] Крайне привлекательной является возможность использования такого рода соединений для молекулярной визуализации, например в качестве люминесцентных меток для исследования биологических объектов при помощи флуоресцентной микроскопии. Вполне естественно, что наибольший интерес представляют комплексы, в состав которых входят лиганды близкие по своему строению к реальным биологическим объектам или несущие функциональные группы, позволяющие прочно связываться с этими объектами. [4]

В настоящей работе представлены синтез, характеристика и исследование фотофизических свойств серии фосфин-алкинильных Au(I)-Cu(I) комплексов на платформе тридентатного фосфина. В качестве алкинильных лигандов были выбраны непредельные спирты (1-этинилциклогексанол, 1-этинилциклопентанол) и 17 $\alpha$ -этинилэстрадиол, который представляет собой производное стероидного



Полученные комплексы были охарактеризованы с помощью поляризованной ЯМР спектроскопии, ESI<sup>+</sup> масс-спектрометрии и элементного анализа. Полученные комплексы являются триплетными люминофорами, анализ их спектральных и фотофизических характеристики представлены в настоящем сообщении.

1. I. Koshevoy, L. Koskinen, M. Haukka, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 3942-3945
2. V. W.-W. Yam, V. Wing-Wah Yam, K.-L. Cheung, et al. *Dalton Trans.*, 2003, 1830-1835
3. I.O. Koshevoy, Y.-C. Lin, A.J. Karttunen, et al. *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 2094-2102
4. G.F. Manbeck, W.W. Brennessel, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 12307-12318

## НОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ Pd(II) С 1,2-АЗОЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИЯХ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ

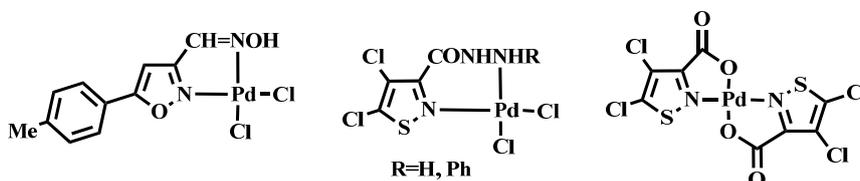
Поткин В.И.<sup>1</sup>, Бумагин Н.А.<sup>2</sup>, Зубенко Ю.С.<sup>1</sup>, Петкевич С.К.<sup>1</sup>, Белов Д.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

potkin@ifoch.bas-net.by, bna51@mail.ru

Комплексы палладия являются эффективными катализаторами в реакциях образования связи углерод-углерод и углерод-гетероатом. Эти процессы используются в синтезе широкого круга полезных продуктов, в том числе лекарственных субстанций, химических средств защиты растений, компонентов жидкокристаллических композиций и других. Природа лиганда имеет существенное значение в проявляемой комплексом каталитической активности и определении условий осуществления реакции. Нами разработаны методы синтеза различных производных изоксазола и изотиазола и получены комплексы палладия (II) с такого рода лигандами: оксимом 5-(4-метилфенил)изоксазол-3-карбальдегида, 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислотой, ее гидразидом и фенилгидразидом. Установлено, что связывание лигандов в координационной сфере комплексов осуществляется по бидентатному типу с участием атома азота гетероцикла.



Синтезированные нами 1,2-азольные комплексы палладия проявили высокую каталитическую активность в реакции Сузуки, причем проводимой в водной среде, на воздухе в отсутствие инертной атмосферы. В качестве модельных реакций были выбраны реакции склонной к протодеборированию 4-метоксифенилборной кислоты с 3-бромбензойной кислотой и 3-карбоксифенилборной кислоты с малоактивными арилгалогенидами – 2-броманилином и 4-броманизолом. Реакции проводили при температуре 100 °С в присутствии 0,1 мол % комплекса палладия и карбоната калия в качестве основания. В ходе всех реакций полученные комплексы проявляли высокую устойчивость, и до окончания реакций ни в одном случае не наблюдалось образования палладиевой черни. Процесс заканчивался за 15 мин – 1 ч, выходы продуктов кросс-сочетания составляли 90-100%. Поскольку реакции протекали почти количественно, то для выделения целевых продуктов нет необходимости в применении хроматографических методов. Еще одним достоинством разработанных нами каталитических систем является низкое содержание остаточного палладия в целевых продуктах, не превышающее 0.5 - 2.5 м.д.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ, грант Х10Р-030, и РФФИ, грант 10-03-90009-Бел\_а.

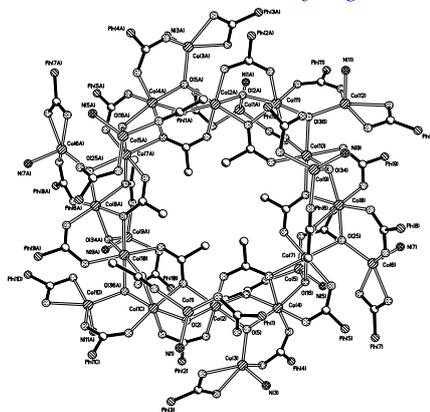
## ОБРАЗОВАНИЕ ПОЛИЯДЕРНЫХ ГОМО- И ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ С КОЛЬЦЕВЫМ МЕТАЛЛООСТОВОМ

Яковлева М.А., Кушан Е.В., Торопыгина И.А., Ананьев И.В., Нефедов С.Е.

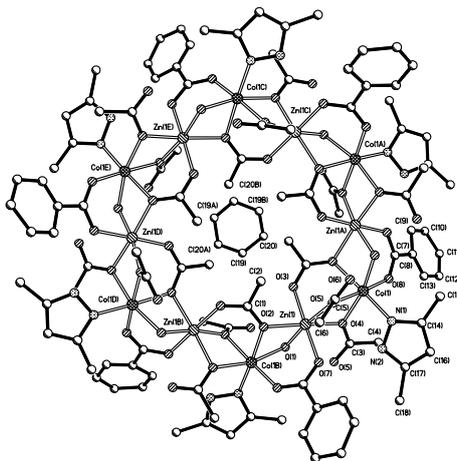
Институт общей и неорганической химии им. С.Н. Курнакова РАН, Москва, Россия, snef@igic.ras.ru

При исследовании закономерностей депротонирования пиразола, координированного атомами переходных металлов и, в первую очередь, с целью получения гетерометаллических димеров и кластеров, в качестве потенциального депротонирующего агента были использованы водные ацетаты переходных металлов. Действительно оказалось, что реакции ацетатов цинка и кобальта с  $\text{Co}(\text{Hdmpz})_2(\text{OOCPh})_2$  (**1**) (Hdmpz – 3,5-диметилпиразол) в кипящем *o*-ксилоле дают пиразолат-мостиковые димеры  $\text{CoM}(\mu\text{-dmpz})_2(\text{Hdmpz})_2(\text{OOCPh})_2$  (**1**) (M=Zn, Co). Однако, совершенно неожиданно, в более мягких условиях (кипящий MeCN), комплексы **1** образуются с небольшим выходом, а основным продуктом являются необычные полиядерные кластеры с кольцевым металлоостовом:

комплексы  $\text{Co}_{12}\text{M}_{12}(\mu\text{-OOCMe})_{12}(\mu\text{-OOCPh})_{24}(\mu^3\text{-OH})_{12}(\text{Hdmpz})_{12} \times 6\text{MeCN}$



(M=Zn, Co). В отличие от цинка и кобальта, Hdmpz в присутствии карбоксилатов никеля не депротонируется, что приводит лишь к образованию соединения аналогичного строения с



металлоостовом  $\text{Co}_{12}\text{Ni}_{12}$  в реакции **1** с водным ацетатом никеля в кипящем ксилоле. Взаимодействие растворимого в бензоле ацетата цинка  $[\text{Zn}_7(\mu_4\text{-O})_2(\mu\text{-OOCMe})_{10}][\eta\text{-OC(Me)OHNEt}_3]_2$  с **1** при комнатной температуре также дает кольцевой гетерометаллический комплекс, но с остовом  $\text{M}_{12}$ :  $\text{Zn}_6\text{Co}_6(\mu\text{-OOCMe})_6[\mu\text{-OOCMe}]_{12}(\mu\text{-OOCPh})_6(\mu\text{-OH}_2)_6(\text{Hdmpz})_6$ . По-видимому, варьируя условия реакции и соотношения используемых реагентов возможно получение гетерометаллических кластеров с кольцевым металлоостовом состава  $\text{M}_{12}$ ,  $\text{M}_{18}$ ,  $\text{M}_{24}$ ,  $\text{M}_{30}$  и т.д., причем основные ограничения в их исследовании будут связаны с растворимостью.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, Президиума и Отделения химии и наук о материалах Российской академии наук, а также Совета по Грантам Президента Российской Федерации МК-555.2011.3

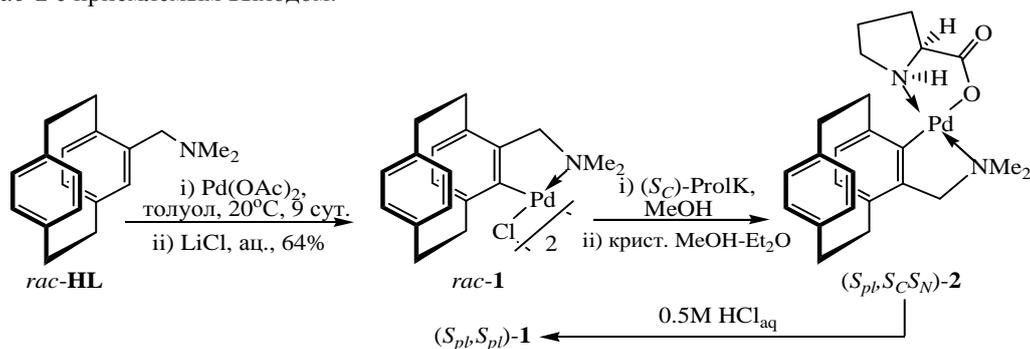
### НОВЫЙ ЭНАНТИОМЕРНО ЧИСТЫЙ CN-ПАЛЛАДАЦИКЛ НЕМЕТАЛЛОЦЕНОВОЙ ПЛАНАРНОЙ ХИРАЛЬНОСТИ

Горунова О.Н.<sup>1</sup>, Турубанова Е.И.<sup>2</sup>, Ливанцов М.В.<sup>2</sup>, Лысенко К.А.<sup>1</sup>, Антонов Д.Ю.<sup>1</sup>, Гришин Ю.К.<sup>2</sup>, Кочетков К.А.<sup>1</sup>, Дунина В.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия  
olg111@yandex.ru

Высокая эффективность планарно-хиральных циклопалладированных комплексов (ЦПК) в процессах хирального распознавания широко известна. Однако подавляющее большинство структур этого типа построено на редокс-активных лигандах с металлоценовым остовом; примеры их *неметаллоценовых* аналогов крайне ограничены.[1,2] Настоящая работа посвящена получению первого представителя планарно-хиральных аминатных CN-палладациклов на основе третичного амина с [2.2]парацикофановым (pCr) остовом. Исходный рацемический амин *rac*-**HL** (ранее не известный) получен аминотетилированием 4-Br-pCr реагентом Эшенмозера. Несмотря на пониженную ароматичность фениленовых колец pCr-остова, применение  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  в качестве металлирующего агента позволило синтезировать целевой димер *rac*-**1** с приемлемым выходом.



*орто*-Палладированная структура димера **1** подтверждена спектрально на примере его моноядерного фосфинового производного  $[(\eta^2\text{-C}^{\wedge}\text{N})\text{PdCl}(\text{PPh}_3)]$  с привлечением техники NOE, COSY, TOCSY и двойного гомо- и гетероядерного резонанса. Оптическое расщепление димера *rac*-**1** с использованием ( $S_C$ )-пролината для его хиральной дериватизации позволило выделить один индивидуальный (>98% *de*) диастереомер ( $S_{Pb}S_C S_N$ )-**2**, протолизом которого получен энантиомерно чистый димер ( $S_{Pb}S_{Pl}$ )-**1**. Абсолютная конфигурация оптически активного димера (+)<sub>b</sub>-**1** установлена рентгеноструктурным исследованием ( $S_{Pb}S_C S_N$ )-диастереомера ( $S_C$ )-пролинатного производного **2**.

Предполагается оценка потенциала нового планарно-хирального CN-палладацикла в энантиоселективном катализе; его редокс-стабильность открывает возможность применения солей серебра(I) для освобождения координационных вакансий.

[1]. C. Bolm, K. Wenz, G. Raabe. *J. Organomet. Chem.*, 2002, **662**, 23.

[2]. V.V. Dunina, E.I. Turubanova, M.V. Livantsov, K.A. Lyssenko, N.V. Vorontsova, D.Yu. Antonov, Yu.K. Grishin. *Tetrahedron: Asymmetry*, 2009, **20**, 1661

## КЛАТРАТЫ ДВУХЪЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА КАДМИЯ (II) С ФТАЛЕВОЙ КИСЛОТОЙ

Томуева А.Ш.<sup>1</sup>, Усубалиев Б.Т.<sup>2</sup>, Джалаладдинов Ф.Ф.<sup>1</sup>, Ганбаров Д.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт химических проблем им. акад. М. Ф. Нагиева НАН Азербайджана, г. Баку*

<sup>2</sup> *Азербайджанская государственная нефтяная академия, г. Баку*

*usubaliyev@inbox.ru*

Значительный интерес к комплексам и клатратам на их основе многоосновных кислот различных металлов непосредственно связан не только с особенностями структур, но и с возможностью их широкого применения. Комплексные соединения металлов с фталевой и терефталевой кислотами характеризуются слоистой структурой. Для таких структур характерны изменения расстояний между слоями в зависимости от молекулярных размеров внедряемых молекул. Подобно структурам глинистых минералов они обладают «набухающей» способностью и поэтому их называют глиноподобными. Кристаллическая структура таких типов комплексов таит в себе большие возможности образовывать клатраты, которые в своих межслоевых пространствах могут содержать нейтральные органические и неорганические молекулы различного размера.

Настоящая работа посвящена получению и структурно-химическому исследованию клатратных соединений на основе комплекса кадмия с фталевой кислотой.

Клатратобразующий комплекс кадмия с фталевой кислотой синтезирован путем взаимодействия растворимой соли кадмия с натриевой солью фталевой кислоты. Комплексными физико-химическими методами анализа составлена химическая формула полученного комплекса:  $[\text{Cd}_2(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

Для получения клатратов на основе этого комплекса выбраны растворы муравьиной (НСООН) и уксусной кислот (СН<sub>3</sub>СООН) в качестве «гостевых» молекул. Идентификацию полученных кристаллов проводили рентгенографическим, дериватографическим, ИК-спектроскопическим и элементным анализами. Из анализов установлены химические формулы осаждаемых кристаллов:  $[\text{Cd}_2(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2]\cdot\text{НСООН}$  и  $[\text{Cd}_2(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , которые являются клатратами.

Из сравнения ИК-спектров исходного комплекса и клатратов на его основе установлено, что в спектре клатрата с муравьиной кислотой появляются полосы 1740 и 1325 см<sup>-1</sup>, которые относятся к некоординированной муравьиной кислоте. Как видно из химической формулы первого клатрата, при растворении комплекса в растворе муравьиной кислоты, в результате вытеснения одной молекулы воды из структуры и присоединения одной «гостевой» молекулы образуется тетрамер, а в случае растворения исходного комплекса в уксусной кислоте, в состав клатрата входит 2 моль H<sub>2</sub>O в качестве «гостевой» молекулы. Получения разных типов клатратов из одного и того же комплексного соединения кадмия с фталевой кислотой ярко свидетельствуют о роли «гостевых» молекул в процессах клатратообразования т.е. структуры клатратов диктуются «гостевыми» молекулами. Несомненно, эти молекулы могут быть использованы в качестве элементов направленного синтеза соединений включения.

## СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ХЛОРИДОВ, БРОМИДОВ, РОДАНИДОВ ЦИНКА(II) С N-ЗАМЕЩЕННЫМИ ТИОКАРБАМОИЛ-N'-ПЕНТАМЕТИЛЕН-СУЛЬФЕНАМИДАМИ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА АКТИВНОСТЬ ФЕРМЕНТОВ

Хитрич Г.Н.<sup>1</sup>, Сейфуллина И.И.<sup>1</sup>, Варбанец Л.Д.<sup>2</sup>, Мацелюх Е.В.<sup>2</sup>, Гудзенко Е.В.<sup>2</sup>, Борзова Н.В.<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup> *Институт микробиологии и вирусологии им. Д.К. Заболотного НАН Украины, Киев, Украина*  
*galina\_khitrich@ukr.net*

Известно, что как ионы Zn<sup>2+</sup>, так и производные дитиокарбаминовых кислот – дитиокарбаматы, эфиры, тиурамдисульфиды, тиокарбамоилсульфенамиды (наименее изученные) – являются биологически активными соединениями, что позволяет ожидать не только проявления значительного синергизма, но и специфичности их действия. В связи с этим целью настоящей работы являлся синтез, установление строения и исследование влияния комплексов цинка(II) с N-замещенными тиокарбамоил-N'-пентаметиленсульфенамидами на активность различных ферментов. Реакцией окислительной конденсации соответствующих дитиокарбаматов натрия и пиперидина синтезирован ряд N-замещенных тиокарбамоил-N'-пентаметиленсульфенамидов (L): RR'NC(S)SN(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>, где R = R' = CH<sub>3</sub> (L<sub>1</sub>), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (L<sub>2</sub>) и R,R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> (L<sub>3</sub>), (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (L<sub>4</sub>). Все L идентифицированы совокупностью физико-химических методов исследования (масс-спектрометрии, ИК-, УФ-, <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии). Строение L<sub>1</sub> и L<sub>4</sub> установлено методом РСА. Комплексы цинка(II) с L получены взаимодействием эквимольных количеств ZnCl<sub>2</sub> или ZnBr<sub>2</sub> в диэтиловом эфире (Zn(NCS)<sub>2</sub> – в ацетоне) и насыщенных растворов L в диэтиловом эфире. Они представляют собой кристаллические вещества белого цвета состава [ZnLX<sub>2</sub>], неэлектролиты. При расшифровке ИК-спектров полученных соединений с использованием концепции тиамидных полос I-V обнаружено, что полоса I смещается в высокочастотную область, а IV – в низкочастотную, по сравнению со спектрами L. Амбидентатная NCS-

группа в роданидных комплексах цинка(II) имеет N-связывание. Сравнение УФ-спектров растворов L и комплексов показало, что в спектрах последних отсутствуют полосы  $n \rightarrow \pi^*$ -переходов и наблюдается гипохромный эффект на полосах, вызванных  $n \rightarrow \sigma^*$ - и  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами. Особенностью  $^1\text{H}$  ЯМР-спектров соединений является четкая зависимость значений и вида сигналов протонов от их расположения по отношению к связи C=S. Незэквивалентность протонов заместителей у тиокарбамоильного атома азота связана с заторможенным вращением вокруг связи C(S)-N. На основании совокупности полученных экспериментальных данных, в том числе PCA  $[\text{ZnL}_1\text{Br}_2]$  и  $[\text{ZnL}_4\text{Br}_2]$ , установлено, что во всех комплексах L координированы бидентатно через тионный атом серы и сульфенамидный атом азота. По сравнению с исходными L, все синтезированные соединения термически более устойчивы, их термолит протекает по многостадийному механизму (конечный продукт – ZnO). Полученные комплексы исследованы в качестве модификаторов эластазной активности *Bacillus thuringiensis* 27-88Els<sup>+</sup>,  $\alpha$ -L-рамнозидазной *Eupenicillium erubescens* 248, *Cryptococcus albidus* 1001 и  $\alpha$ -галактозидазной *Penicillium canescens* 239, *Aspergillus niger* 185ш, *Cladosporium cladosporioides* 189. Характер влияния  $[\text{ZnLX}_2]$  на активность ферментов меняется в зависимости от штамма-продуцента. За связывание с модификаторами ответственны различные, входящие в состав ферментов, функциональные группировки, отличающиеся строением и донорными центрами.

### СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЗОЛОТОМЕДНЫХ КОМПЛЕКСОВ С ЛИГАНДАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ АМИНОКИСЛОТНЫЕ ФРАГМЕНТЫ

Крупеня Д. В., Туник С. П., Мельников А. С., Критченков И. С., Дереза П. Ю.  
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
d\_krupenya@mail.ru

Ранее в нашей лаборатории был синтезирован новый класс гетерометаллических золотомедных комплексов на основе дифосфиновых и алкинильных лигандов с общей формулой  $[\text{Au}_6\text{Cu}_2(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R})_6(\text{PPh}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{PPh}_2)_3][\text{PF}_6]_2$ . Эти соединения являются яркими люминофорами с квантовым выходом фосфоресценции до 96%. Комплексы такого типа могут быть использованы в качестве меток в люминесцентной микроскопии. В настоящей работе представлен синтез новых представителей этого класса соединений с алкинильными лигандами содержащими в качестве заместителя R защищенные по N- или C-концу аминокислоты. Были синтезированы комплексы с R= -NH-Gly-Вос, -NH-Ala-Вос и -CO-Gly-OiPr. Полученные соединения были охарактеризованы на основе данных ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. Для всех синтезированных соединений были измерены спектры поглощения, возбуждения и люминесценции в растворе. Все соединения являются триплетными люминофорами. Длина волны люминесценции лежит в области 600 нм. Квантовый выход люминесценции этих соединений в дегазированном растворе в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  составляет 30-50%, в аэрированном растворе – лежит в диапазоне 20-30%.

Работа выполнена при финансовой поддержке исследовательского гранта СПбГУ

### НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И ДИФфуЗИОННЫЕ СВОЙСТВА МЕМБРАН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНОМ И ЕГО ЦИНКОВЫМ КОМПЛЕКСОМ

Потемкина О.В.<sup>1</sup>, Кувшинова С.А.<sup>2</sup>, Койфман О.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ивановский институт государственной противопожарной службы МЧС России, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

sofya.kuv@yandex.ru

Получение новых пленочных материалов с заданным комплексом потребительских свойств является одной из актуальных проблем полимерной химии и технологии. На наш взгляд, указанная проблема достаточно эффективно и в сжатые сроки может быть решена направленной модификацией полимерных пленок добавками различной природы. Одними из наиболее удобных материалов для получения мембран, которые могут быть использованы, например, в качестве фильтров для глубокой очистки медицинских и биологических препаратов, являются легкодоступные ацетаты целлюлозы. Среди модифицирующих добавок привлекают внимание макроциклические соединения, такие как порфирины, фталоцианины и их металлокомплексы, которые являются аналогами хлорофилла и гема, играющих большую роль в процессах фотосинтеза и переноса кислорода.

Исходя из этого, в настоящей работе проведено исследование проницаемости мембран на основе ацетатов целлюлозы, модифицированных тетрафенилпорфином и его цинковым комплексом, по отношению к водным растворам кислот потенциометрическим методом, а также изучение структурной организации пленочных материалов методом рентгенографического анализа.

Представленные в работе рентгенодифрактограммы порошков тетрафенилпорфина, ацетатов целлюлозы и пленочных материалов на их основе свидетельствуют о молекулярно-дисперсном распределении

макроциклической добавки в пленке. Выявлено, что характерной особенностью таких материалов является их значительно меньшая способность к кристаллизации в процессе термообработки, обусловленная, по-видимому, расположением молекул тетрафенилпорфина в межслоевых пространствах полимера, что ограничивает возможность роста кристаллитов и должно определять специфику физико-химических свойств и проницаемости пленок. Изучение влагопроницаемости модифицированных мембран позволило зафиксировать незначительное влияние добавок на коэффициенты сорбции и диффузии. Анализ влияния порфиринов на протонную проницаемость мембран показал, что макроциклические добавки существенно ускоряют ионный перенос и снижают время запаздывания. Спектрофотометрически установлено, что транспорт кислот сопровождается протонированием макроциклов. Анализ активационных параметров диффузии позволил сделать вывод о том, что ускорение переноса происходит в основном за счет увеличения предэкспоненциального множителя. Проведено обсуждение возможных механизмов ионного транспорта с учетом миграции протонов во внутрициклической полости безметалльного макрогетероцикла, аксиальной координации анионов металлокомплексами и сложной слоистой супрамолекулярной организации матрицы полимера.

*Работа выполнена по программе фундаментальных исследований ОХНМ РАН «Химия и физико-химия супрамолекулярных систем и атомных кластеров»*

### **ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ В БИОКРИСТАЛЛОМИКЕ (НА ПРИМЕРЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА)**

Русских А.П.<sup>1</sup>, Мартусевич А.К.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Вятская государственная сельскохозяйственная академия, Киров, Россия*

<sup>2</sup>*Нижегородский НИИ травматологии и ортопедии Росмедтехнологий, Нижний Новгород, Россия  
cryst-mart@yandex.ru*

Координационные соединения нашли широкое применение в определённых отраслях медицины. В то время как возможности практического использования данных веществ в более широком контексте, а именно в смежных областях биологии, ветеринарии и медицины, до сих пор являются недостаточно изученными. Нами осуществлён начальный этап комплексных исследований, связанный с изучением влияния температурного воздействия на координационные соединения (на примере диметилсульфоксида) с позиций биокристалломики. Данные исследования осуществляются в разрезе криобиологии и медицины. Материалом исследования служил раствор диметилсульфоксида (ДМСО), из которого приготавливали микропрепараты в соответствии с методами классической кристаллоскопии и дифференциальной тизиграфии, используя в качестве базисного вещества 0,9 % раствор хлорида натрия. Данные методы были апробированы на растворах ДМСО, обработанными различными температурными режимами (+20°C, -80°C, -196°C), при этом исследование раствора ДМСО осуществлялось при прочих равных условиях. При проведении эксперимента были получены следующие результаты. Кристаллоскопические микропрепараты раствора ДМСО не подвергаются дегидратации при комнатной температуре. Введение в раствор ДМСО 0,9 % раствора хлорида натрия, при комнатной температуре сопровождается формированием в центральной зоне единичных кристаллических тел типа «крест» в количестве 30 – 40 в одном поле зрения микроскопа. В промежуточной и краевой зоне расположено значительное число дендритных кристаллических образований. Микропрепараты раствора ДМСО, обработанного при -80°C, также не подвергаются процессу дегидратации. В тизиграфических образцах обработанного раствора ДМСО обнаружены крупные одиночные кристаллические структуры в количестве от 1 до 4 в поле зрения микроскопа. Кристаллоскопические фации раствора ДМСО, подвергнутого низкотемпературной обработке (-196°C), обладают способностью к дегидратации. Исследуемые фации сформированы значительным количеством единичных кристаллических структур. Сокристаллизация раствора ДМСО с 0,9 % раствором хлорида натрия сопровождается формированием незначительного числа дендритных (в краевой зоне) и множества единичных кристаллов (в промежуточной и центральной зонах). Таким образом, на основании проведенного анализа свободного и инициированного кристаллогенеза раствора ДМСО можно сделать следующий вывод. Нами выявлены чётко выраженные закономерности между температурой обработки раствора ДМСО и процессом его дегидратации и кристаллообразования. Результаты расширенного исследования ДМСО и других криопротекторов, а также препаратов крови и её производных позволят осуществлять мониторинг состояния биологических тканей, подвергающихся низкотемпературному воздействию в биологии и медицине, контролировать качество биопрепаратов при их хранении и транспортировке.

## МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ ОРГАНИЧЕСКИМИ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ И КООРДИНАЦИОННЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ НА ИХ ОСНОВЕ

Мажуга А.Г., Белоглазкина Е.К., Зык Н.В., Зефилов Н.В.

*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия  
majouga@org.chem.msu.ru*

Одним из направлений в современной нанотехнологии является исследование физико-химических свойств самоорганизующихся слоев органических соединений на поверхности металлов и наночастиц металлов (золото, железо, палладий и т.д.). Среди этих объектов наибольшее внимание уделяется изучению структуры и свойств нанокластеров золота, что связано с их эффективным применением в различных областях науки и техники в качестве биохимических сенсоров, лекарственных препаратов и катализаторов. Свойства кластеров этого благородного металла в первую очередь определяются способом синтеза, природой стабилизирующего лиганда, размером и формой наночастицы, ее зарядовым состоянием. В этой связи разработка синтетических подходов получения наночастиц золота с заданными свойствами представляется актуальной и своевременной.

В настоящей работе нами впервые были синтезированы новые гибридные наноматериалы на основе наночастиц металлов, стабилизированных серосодержащими лигандами, способными координировать ионы переходных металлов. Полученные образцы были охарактеризованы данными просвечивающей электронной микроскопии, а также ИК и ЯМР спектроскопии. Квантово-химический расчет структуры таких комплексов методом функционала плотности хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Работа состояла из следующих этапов: синтез органических лигандов (тиолы, дисульфиды с терминальными функциональными группировками), модификация наночастиц золота полученными органическими лигандами, исследование физико-химических свойств, квантово-химическое моделирование взаимодействия наночастица-лиганд, апробация полученных образцов.

В докладе будут приведены данные по использованию полученных материалов в хроматографии и катализе.

## ДИЗАЙН И СИНТЕЗ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ CVD

Севастьянов В.Г.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия  
v\_sevastyanov@mail.ru*

Использование метода химического осаждения из газовой фазы для получения пленок оксидов металлов сложного состава позволяет получать однородные по составу, плотные покрытия, которые создают эффективный барьер против окисления композиционного материала. Для получения таких покрытий чрезвычайно важно выдерживание точных мольных соотношений между оксидами, составляющими систему. Целью работы является развитие подхода к выбору «универсальных» молекулярных координационных соединений – прекурсоров оксидов II-IV групп с близкими летучестями, что существенно упрощает аппаратное оформление процесса для получения покрытий состава  $MO-M_2O_3-MO_2$  на поверхности (и в объеме) высокотемпературного керамического материала методом CVD.

Дизайн прекурсоров с заданной летучестью, в общем, должен обеспечивать реализацию определенного числа и типов невалентных межмолекулярных взаимодействий, для чего рассчитывается степень заполнения координационной сферы центрального атома, выявляются группы атомов в молекуле, определяющих переход в газовую фазу. Для координационно насыщенных соединений основной вклад в величину  $\Delta vH^\circ$ , как правило, вносят группы атомов органической периферии, предотвращая высокоэнергетические взаимодействия центрального атома металла и иных гетероатомов (азот, кислород и т.п.) с фрагментами окружающих молекул.

Сохраняя одинаковой органическую периферию, но изменяя внутреннее окружение центрального атома, можно конструировать, синтезировать и выявлять в базах данных координационные соединения – прекурсоры с атомами металла в степенях окисления II, III и IV.

Среди лигандов, вносящих наибольший вклад в экранирование комплексообразователя при разумном значении энергетического вклада в межмолекулярные взаимодействия, в рамках данного сообщения мы рассматриваем  $\beta$ -дикетонато-группы, циклопентадиенильные лиганды, полиэфиры (в первую очередь, краун-эфиры), диолы, карбоксильные группы.

В частности, сделан вывод о том, что химическая природа центрального атома в координационных соединениях общего вида *транс*-[M(18C6)(C<sub>3</sub>HO<sub>2</sub>F<sub>6</sub>)<sub>2</sub>], где M – Ca, Sr, Ba, Pb, Mn, Co, Cr в степени окисления II, полностью нивелирована, что отражается в близких (равных) значениях температур препаративной сублимации; велика вероятность того, что летучесть комплексов двухзарядных металлов, сходных по строению также будет близка.

Близкая, а в идеале равная, летучесть дает возможность регулировать состав покрытия, просто изменяя молярные соотношения в стартовой смеси прекурсоров для совместного испарения в CVD-процессе. для металлов со стабильной степенью окисления +III – гадолиний и для металлов со стабильной степенью окисления +IV – гафний – выполнено моделирование строения; оцененные значения энтальпий парообразования для смоделированных соединений сопоставимы с экспериментальными данными для *транс*-[Pb(18C6)(C<sub>3</sub>HO<sub>2</sub>F<sub>6</sub>)<sub>2</sub>].

### СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОРОШКА ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ИТТРИЕМ, 8YSZ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Симоненко Е.П.<sup>1,2</sup>, Симоненко Н.П.<sup>1</sup>, Севастьянов В.Г.<sup>1</sup>, Кузнецов Н.Т.<sup>1</sup>

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

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

ep\_simonenko@mail.ru

Стабилизированный иттрием кубический диоксид циркония в низкоразмерном состоянии находит широкое практическое применение, в особенности при содержании 8 мольн.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – этот состав является классическим для использования в качестве компонента термобарьерных покрытий и твердых электролитов [1-3]. Золь-гель метод на основе алкоксоацетилацетонатов металлов позволяет синтезировать нанокристаллические оксидные порошки со строго заданным соотношением атомов металлов.

Целью работы являлся синтез гидролитически активных растворов алкоксоацетилацетонатов металлов, исследование процессов гидролиза и структурообразования методом вискозиметрии и получение высокодисперсных порошков стабилизированного иттрием оксида циркония 8YSZ.

Получение гидролитически активных растворов алкоксоацетилацетонатов циркония и иттрия выполнялось путем термообработки растворов ацетилацетонатов циркония и иттрия (в заданном соотношении металлов) в избытке изоамилового спирта. Гидролиз осуществлялся раствором воды в этаноле.

Последующее гелеобразование исследовалось с применением ротационного вискозиметра SMART L Fungilab. В результате экспериментов изучены зависимости вязкости системы от времени; в итоге образовывались прозрачные цирконий-иттрий-содержащие гели.

После высушивания прозрачных гелей выполнялось исследование процессов синтеза 8YSZ при прокаливании ксерогелей на воздухе при различных температурах. Рентгенофазовый анализ показал, что образующийся сложный оксид имеет кубическую сингонию; определен размер кристаллитов по методу Шерера.

Термическое поведение синтезированного порошка 8YSZ в интервале 20-1200°C исследовалось на совмещенном термоанализаторе STD Q600.

Морфология и дисперсность частиц изучалась с применением просвечивающей электронной микроскопии.

Сканирующая электронная микроскопия позволила выявить размер агрегатов частиц, а также показала, что образующиеся оксидные частицы являются мезопористыми.

1. X.Q. Cao, R. Vassen, D. Stoeber. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, **24**, 1–10.

2. Н.Т. Кузнецов, В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, Н.А. Игнатов. Патент РФ № 2407705 от 27.12.2010.

3. Q. Li, Y.F. Zhang, X.F. Ma, J. Meng, X.Q. Cao. *Ceramics International*, 2009, **35**, 453–456.

### «МНОГОФАЗНОСТЬ» АМОРФНЫХ СПЛАВОВ Al<sub>83</sub>Ni<sub>10</sub>La<sub>7</sub> и Al<sub>87</sub>Ni<sub>10</sub>Nd<sub>3</sub>

Алейникова К.Б., Змейкин А.А., Иевлев В.М., Зинченко Е.Н.

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

xenale@mail.ru

Развитие нанотехнологий предъявляет особые требования к методам анализа и контроля этих новых наноматериалов. Особое место среди них занимают аморфные металлы и в частности аморфные сплавы на основе алюминия, основного металла авиационной техники. Свойства аморфных металлических сплавов (АМС), впрочем, как и любых других веществ, напрямую связаны с их атомным строением.

Атомную структуру АМС определяют с помощью разного рода моделей. Наиболее широко используются модели случайных плотных упаковок (СПУ), а для сложных сплавов метод локальной координации атомов (ЛКА).

Цель данного сообщения показать возможности применения фрагментарной модели, развитой для веществ с жесткими ковалентными связями, к анализу атомной структуры аморфных сплавов на основе алюминия. Исследуемые образцы представляли собой фольги толщиной ~40 мкм и шириной ~3мм., которые были получены в ИМЕТе им Байкова РАН охлаждением из расплава со скоростью выше  $10^7$  °К/сек. Аморфную структуру сплавов изучали, анализируя экспериментальную функцию радиального распределения атомов (ФРРА) с помощью фрагментарной модели. Кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей были получены на монохроматизированном  $\text{Cu K}\alpha$  излучении с пошаговой регистрацией интенсивности. Сплав, содержащий неодим, показал дифракционную картину типичную для аморфного вещества. В сплаве, содержащем лантан, наряду с аморфной составляющей присутствовали три хорошо выраженные дебаевские линии, которые можно было приписать соединению  $\text{Al}_4\text{La}$  и которые исключали при дальнейшей обработке. Обработку экспериментальных кривых интенсивностей и построение экспериментальных ФРРА в относительных единицах проводили в соответствии [1]. За единицу рассеяния было принято рассеяние одним атомом алюминия. Модельные ФРРА строили по полным кристаллоструктурным данным алюминия и всех соединений на основе  $\text{Al-Ni}$ ,  $\text{Al-Nd}$  и  $\text{Al-La}$ , для которых были известны параметры кристаллической решетки и координаты атомов.

Анализ показал, что в сплаве, содержащем лантан, находятся фрагменты структур соединения  $\text{Ni}_3\text{Al}$  и  $\text{Al}_3\text{La}$ , линейные размеры которых не превышают 6 Å. Фрагменты структур этих фаз вкраплены в матрицу алюминия, чьи межатомные расстояния формируют высшие координационные сферы вплоть до 1нм. Многофазным оказался и АМС содержащий неодим. В отличие от сплава с лантаном в нем образуются фрагменты структуры не  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , а  $\text{Al}_3\text{Ni}$ . Межатомные расстояния этой «фазы» сохраняются во всей области упорядочения. В сплаве, содержащем неодим присутствуют также фрагменты структуры  $\text{Al}_3\text{Nd}$ , размеры которых не превышают 7 Å, и которые, как и в сплаве с лантаном, вкраплены в алюминиевую матрицу. В кристаллизованном после импульсного фотонного отжига сплаве, содержащем неодим, обнаружены поликристаллы  $\text{Al}_3\text{Ni}$ ,  $\text{Al}$  и  $\text{Al}_4\text{Nd}$ . Фрагменты структуры  $\text{Al}_4\text{Nd}$  в АМС, содержащем неодим, нами не обнаружены, что может быть свидетельством структурного превращения при кристаллизации  $\text{Al}_3\text{Nd}$  в  $\text{Al}_4\text{Nd}$ .

1. К.Б. Алейникова, Е.Н. Зинченко. *Журнал структурной химии*, 2009, 50, ПРИЛОЖЕНИЕ, S100–S106.

### ЭФФЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ $\text{H}^+$ ДО МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ КЛАТРОХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(II)

Долганов А.В., Волошин Я.З., Бубнов Ю.Н.

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова*

*Российской академии наук, Москва, Россия*

*dolganov\_sasha@mail.ru*

В последние годы для решения проблемы получения молекулярного водорода как экологически чистого топлива предложено использовать электрокаталитический процесс восстановления ионов  $\text{H}^+$  до молекулярного водорода с использованием комплексов переходных металлов в качестве катализаторов. Разумный выбор электрокатализатора этой реакции восстановления позволяет осуществлять ее без перенапряжения при потенциалах, близких к редокс-потенциалу пары  $2\text{H}^+/\text{H}_2$  в данной системе. Однако лишь немногие из известных координационных соединений изучаются в качестве катализаторов процесса восстановления ионов  $\text{H}^+$  до молекулярного водорода из-за имеющих жестких ограничений: комплекс должен (а) быть достаточно термодинамически и химически устойчивым при различных степенях окисления центрального иона металла, (б) легко образовывать интермедиаты гидридного типа и (в) характеризоваться редокс-потенциалом, близким к таковому для НВЭ. Всем этим требованиям отвечают бор-содержащие макробициклические комплексы кобальта с алифатическими (ациклическими и алициклическими), ароматическими и галогенсодержащими  $\alpha$ -диоксиматными хелатирующими фрагментами.

В докладе представлены данные о восстановлении ионов  $\text{H}^+$  в случае хлорной, *para*-толуолсульфоновой, трифторукусной и трифторметансульфоновой кислот в апротонных растворителях (ацетонитриле и дихлорметане) в присутствии галогенсодержащих клатрохелатов кобальта(II). Установлено, что эти макробициклические комплексы кобальта являются эффективными электрокатализаторами восстановления ионов  $\text{H}^+$  до молекулярного водорода при потенциалах, близких к потенциалу редокс-пары  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ . По данным ЦВА во всех случаях прибавление к раствору катализатора – клатрохелатного комплекса соответствующей кислоты приводит к резкому увеличению тока прямого процесса

восстановления  $\text{Co}^{2+/+}$  при отсутствии пика обратного процесса. Такой вид ЦВА характерен для эффективных электрокаталитических процессов с выходом по молекулярному водороду, близким к количественному (по данным газовой хроматографии). Эффективность процесса восстановления зависит от природы заместителей в клатрохелатном лиганде, pH раствора и температуры. Обнаружена корреляция между общей скоростью процесса электрохимического восстановления и потенциалом редокс-пары  $\text{Co}^{2+/+}$ , а также предложен его возможный механизм, включающий образование гидридного интермедиата  $\text{Co}-\text{H}$  на первой стадии.

В целом, апикальная и реберная функционализация клатрохелатных комплексов кобальта(II) позволяет тонко регулировать их редокс-потенциал как электрокатализаторов и успешно решать проблему продуцирования молекулярного водорода из ионов  $\text{H}^+$  без перенапряжения.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 09-03-90454, 09-03-00540, 09-03-12231, 10-03-00613 и 10-03-00837) и РАН (программы ОХ-6, ОХ-7 и П-7).*

## СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ТРИБРОМБОРАЗИНА

Казаков И.В.<sup>1</sup>, Тимошкин А.Ю.<sup>1</sup>, Боденштайнер М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Университет Регенсбурга, Регенсбург, Германия

В данной работе проведен синтез трибромборазина, установлена его структура, исследована кинетика его разложения и определены термодинамические характеристики процессов сублимации и испарения, а также обнаружена обменная реакция H/D трибромборазина с D<sub>6</sub>-дейтеробензолом в присутствии кислот Льюиса.

Выдерживанием небольшого количества (BrBNH)<sub>3</sub> в вакуумированной стеклянной системе при 40 °С выращен монокристалл соединения. Методом рентгеноструктурного анализа монокристалла (в университете Регенсбурга, Германия) впервые получены структурные характеристики трибромборазина.

Статическим тензиметрическим методом с мембранным нуль-манометром измерена зависимость давления пара от температуры над твердым и жидким трибромборазинем. В температурном интервале 70 – 170 °С определены термодинамические характеристики процессов сублимации и испарения (BrBNH)<sub>3</sub>.

В ходе изучения кинетики разложения трибромборазина оценена энергия активации процесса разложения (BrBNH)<sub>3</sub> в конденсированной фазе (60±3 кДж/моль). Это значение заметно меньше оцененной энергии активации для боразина (220 кДж/моль).

Известно, что термическое разложение боразина сопровождается разрушением бор-азотного цикла, однако заметно меньшая энергия активации термического разложения трибромборазина указывает на сохранение циклической системы. Предполагается, что разложение протекает по механизму поликонденсации бор-азотных циклов с отщеплением бромоводорода.

В ходе изучения донорно-акцепторного взаимодействия трибромборазина с трибромидом алюминия методом ЯМР в среде D<sub>6</sub>-дейтеробензола обнаружена реакция обмена H/D, которая протекает только в присутствии трибромида алюминия в качестве кислоты Льюиса.

## ФОТОНИКА КОМПЛЕКСОВ ОЛИГОПИРРОЛОВ И ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ ОПТИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ НА ИХ ОСНОВЕ

Кузнецова Р.Т.<sup>1</sup>, Антипа Е.В.<sup>2</sup>, Березин М.Б.<sup>2</sup>, Гусева Г.Б.<sup>2</sup>, Антипа Л.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Томский государственный университет, Томск, Россия

<sup>2</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

[kuznetrt@phys.tsu.ru](mailto:kuznetrt@phys.tsu.ru)

Синтезированные в течение последних десятилетий координационные соединения олигопирролов: борфториды дипиррометенов (BODIPY), а затем и биядерные двуспиральные металлокомплексы бис(дипирролилметенов) – [M<sub>2</sub>L<sub>2</sub>], представляют существенный интерес с точки зрения средства к биологическим тканям [1], что перспективно для их использования в диагностике в качестве маркеров состояния живых систем. Все они являются более или менее эффективными флуорофорами, характеристики которых зависят от структуры комплексов и среды, в которую они помещаются, что важно для создания сенсоров. Например, биспиральные биядерные геликаты алкилпроизводных 3,3'-бис(дипирролилметенов) с цинком в неполярных растворителях (гексан, циклогексан) обладают интенсивной флуоресценцией в видимой области (540-550 нм, квантовый выход 0.9) [2].

Эти характеристики позволяют использовать такие среды в качестве лазерно-активных в перестраиваемых лазерах с очень низким порогом генерации. В то же время в полярных растворителях (спирты, ацетонитрил), эффективность флуоресценции уменьшается более, чем на 2 порядка практически без изменения характеристик поглощения. Это свойство может быть использовано при создании оптических сенсоров на присутствие специфических молекул в сольватной оболочке.

При изучении люминесценции замороженных этанольных растворов  $[M_2L_2]$  установлено [2], что эффективность флуоресценции увеличивается при понижении температуры от 200К до 77К и сравнивается с эффективностью флуоресценции комплексов в жидких неполярных растворителях, что позволяет использовать этот эффект для контроля температуры в заданной области. Кроме того, показано, что этанольные растворы таких комплексов обладают нелинейным поглощением: увеличивается пропускание мощного импульсного излучения наносекундной длительности в видимой области (532 нм) и уменьшается в 2 раза для мощного УФ-излучения (355 нм) [2]. Такие свойства используются при создании лимитеров – ограничителей мощного импульсного излучения.

Борфторидные комплексы дипиррометенов практически с момента их создания используются в качестве эффективных лазерно-активных сред с повышенной фотостабильностью [3] в широкой области спектра: от зелено-желтой до красной, в зависимости от заместителей на хромофоре. От классических для генерации в этой спектральной области родаминовых красителей и упоминаемых выше  $[M_2L_2]$  BODIPY отличаются более высокой эффективностью и генерационной фотостабильностью не только в растворах, но и в полимерных матрицах разной структуры. Очень перспективно создание BODIPY с новым заместителем в *мезо*-положении, сдвигающим излучение в востребованную на практике синюю область [4].

1. Антина Е. В., Румянцев Е. В. Химия билирубина и его аналогов / М.: КРАСАНД, 2009, 352 с.
2. Кузнецова Р.Т., Т.Н.Копылова, Г.В.Майер, О.О.Сикорская, Е.Г.Ермолина, Г.Б.Гусева, Л.А.Антина *Опт. и сп.*, 2011, **110**, № 3, 467-474.
3. Costela A., Garcia-Moreno I., Gomez C., Amat-Guerry F., Liras M., Sastre R. *Appl.Phys.B*, 2003, **76**, 365-359; 2009, **97**, 83-93.
4. Gomez-Duran C., Garcia-Moreno I., Costela A. et al. *Chem. Commun.* 2010, **46**, 5203-5105.

## СИНТЕЗ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И КРЕМНЕЗЕМА

Губарев Ю. А., Вашурин А.С., Лебедева Н. Ш.  
 Институт химии растворов Российской академии наук  
[gua@isc-ras.ru](mailto:gua@isc-ras.ru)

Металлокомплексы макрогетероциклических соединений, как известно, являются эффективными фотосенсибилизаторами и могут быть использованы в качестве лекарственных препаратов ФДТ, катализаторов окисления меркаптанов нефти и др. Однако существенным недостатком индивидуальных макрогетероциклических соединений является узкий диапазон их фотоактивации и высокая склонность к самоассоциации в растворе. Процесс самоассоциации макрогетероциклов, приводит уменьшению фотокаталитической активности. Для решения этой проблемы в настоящее время используют химическую модификацию металлопорфиринов и металлофталоцианинов различными по природе функциональными заместителями и/или интеркалирование макрогетероциклических соединений в цеолиты или мицеллы. Однако в первом случае существенно возрастает себестоимость макроцикла, а во втором – уменьшается фотокаталитическая активность.

Для решения вышеуказанных проблем может быть использован подход, который заключается в иммобилизации макрогетероциклов на поверхности кремнезема за счет образования связи между периферийными группами макроцикла и силанольными группами кремнезема.

Это позволит с одной стороны исключить ассоциативные равновесия между молекулами макрогетероциклов. С другой стороны расширить спектральный диапазон фотоактивации макрогетероцикла т.к. полимерный  $(SiO_2)_n$  эффективно поглощает в УФ, а макрогетероциклические соединения в дальневолновой части спектра. Синтезированы гибридные материалы, содержащие кремнезем и гемин (фталоцианин). С помощью термогравиметрического и ИК спектрально анализа, а также электронно-адсорбционной спектроскопии доказано, что иммобилизация макрогетероциклических молекул происходит преимущественно на поверхности кремнезема, за счет образования связи  $-Si-OOC-$  (в случае гемина) и  $-Si-O-SO-$  (в случае фталоцианина). В докладе обсуждаются условия синтеза гибридных материалов, обеспечивающие требуемый состав материала и способ иммобилизации макрогетероциклического соединения.

Методом ступенчатого центрифугирования выделены фракции образцов гибридных материалов со средним размером частиц от 75 до 85 нм. Указанный размер частиц необходим для образования устойчивого коллоидного раствора. В докладе представлены и проанализированы сведения о фотокаталитической активности индивидуальных макрогетероциклических соединений и полученных гибридных материалов в процессе окисления родамина 6Ж.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 09-03-00296-а*

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ С БИОАКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ В РАЗЛИЧНЫХ ОБЛАСТЯХ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА**

Рахимова М.М., Нурматов Т.М., Кандрашина Т.Ф., Юсупов З.Н.  
*Таджикский национальный университет, г. Душанбе, Республика Таджикистан*  
[muboshira09@mail.ru](mailto:muboshira09@mail.ru)

На кафедре физической и коллоидной химии химического факультета Таджикского национального университета с 1968 года ведутся исследования по синтезу и изучению физико-химических и биологических свойств координационных соединений переходных металлов с одно- и многоосновными карбоновыми кислотами, окси- и аминокислотами, азолами. Изучение процессов комплексообразования дает возможность выявить оптимальные условия их синтеза. Разработка способов получения координационных соединений позволяет нарабатывать их для проведения различных испытаний и изучения физиолого-биохимических свойств.

Ведущей сельскохозяйственной культурой республики Таджикистан является хлопчатник. Поэтому многие полученные координационные соединения Co, Ni, Mn, Cu, Zn, Fe с анионами уксусной, янтарной, этилендиаминдиантарной, салициловой, аспарагиновой, ацетилсалициловой, лимонной и др. кислотами были испытаны на этой однолетней культуре. Получение высоких урожаев хлопка-сырца зависит, прежде всего, от полноценных и дружных всходов, поэтому, прежде всего, необходимо стимулирование прорастания семян хлопчатника. Семена перед севом увлажнялись в слабых растворах (0,01; 0,05 и 0,1 %) координационных соединений. Были получены хорошие всходы, проростки с мощной корневой системой. Растения хорошо развивались, росли, давали много плодоземелетов, опадение которых в период экстремальных температур уменьшалось. Было получено от 3 до 5,5 ц/га дополнительного урожая хлопка-сырца. При этом механические показатели сырца, так же, улучшались. Кроме того, было проведено опрыскивание кустов хлопчатника растворами координационных соединений на больших площадях (тракторами и самолетом), что оказалось, также, эффективным.

Опущенные семена медленно прорастают, плохо набухают, что затрудняет их прорастание и сыпучесть во время сева. Поэтому семена рекомендуют дражировать, покрывать полимерной пленкой. Защитная пленка позволяет сохранить посевной материал от различных микроорганизмов на длительное время, производить посев в любое необходимое время, предохранять от механических повреждений, грибковых заболеваний. Семена при этом имеют повышенные посевные качества, что в конечном итоге приводит к повышению качества и увеличению урожая хлопка-сырца. В наших испытаниях семена покрывали водорастворимой пленкой (наиболее эффективной оказалась оксиэтилцеллюлоза), состоящей из полимера, микродобавок координационных соединений.

Как показали многолетние производственные испытания в различных почвенно-климатических условиях Таджикистана, координационные соединения указанных выше металлов и лиганд можно использовать в хлопководстве для предпосевного замачивания, дражирования семян, опрыскивания различных сортов хлопчатника в период максимальных температур воздуха.

На основе полученных данных разработаны рекомендации по использованию комплексов железа, меди и цинка в виноградарстве, садоводстве для корневой и внекорневой подкормок столовых и винных сортов винограда, яблонь, абрикосов, груш, гранат, лимонов и мандарин. Указанные соединения повышают содержание хлорофилла в листьях, сахара в соке, улучшают качество плодов, увеличивают их массу, предохраняют от различных заболеваний и загнивания. Кроме того, координационные соединения «металлов жизни» рекомендуются для опрыскивания кормовых (люцерны, кукурузы) и бахчевых культур, томатов, огурцов, картошки, т.к. при этом значительно увеличивается урожай сельхозкультур и повышаются качественные показатели продуктов.

## СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ НА ПОВЕРХНОСТЯХ КООРДИНАЦИОННО-АКТИВНЫХ ТЕМПЛАТОВ КАК СПОСОБ СОЗДАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ НАНОАРХИТЕКТУР

Агафонов А.В., Виноградов В.В., Виноградов А.В.

*Институт химии растворов РАН, Ивановский государственный химико-технологический университет  
ava@isc-ras.ru*

В работах авторов развивается подход по применению супрамолекулярной самоорганизации на поверхностях координационно-активных темплатов для формирования каталитически активных мезопористых нанoarхитектур золь-гель методом. В основе подхода лежат принципы послойного формирования наноструктур на поверхностях мицеллярных систем, образованных координационно-активными полимерами или ПАВ, способными к образованию устойчивых комплексов с ионами каталитически активных металлов. Процесс получения каталитически активных мезопористых нанoarхитектур включает в себя последовательные стадии:

1. формирования в растворах мицеллярных систем координационно-активных темплатов;
2. образования комплексных соединений ионов каталитически активных металлов с мицеллярными структурами;
3. структурной организации продуктов гидролиза прекурсоров оксидов металлов на мицеллярных комплексах с формированием слоистой мезoarхитектуры;
4. выделение супрамолекулярных систем из жидкой фазы, и термическое удаление темплатов.

В докладе приведены результаты формирования каталитически активных мезопористых нанoarхитектур с применением в качестве координационно-активных темплатов додециламина и полиэтиленimina. Осуществлен синтез каталитически активных материалов на основе оксида алюминия модифицированного оксидом меди. Приведены результаты исследований физико-химических свойств полученных материалов методами термического и рентгенофазового анализов, адсорбции азота по БЭТ. Каталитическая активность синтезированных образцов проверена на примере реакции конверсии метанола. Синтезированные катализаторы обладают более высокими показателями удельной производительности по диметилловому эфиру, чем материалы, синтезированные по традиционной технологии. Показано, что образцы, полученные с применением в качестве «шаблона» додециламина, обладают самой высокой селективностью: образование метана не происходит.

*Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 09-03-97553-р\_центр\_а и 10-03-92658-ИНД\_а*

## ДВОЙНАЯ КОМПЛЕКСАНАЯ СОЛЬ $[\text{Au}(\text{En})_2]_2[\text{Cu}(\text{Ox})_2]_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ - ПРЕДШЕСТВЕННИК ЗОЛОТО-МЕДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Семитут Е.Ю.<sup>1,2</sup>, Потемкин Д.И.<sup>2,3</sup>, Снытников П.В.<sup>2,3,4</sup>, Плюснин П.Е.<sup>1,2</sup>, Шубин Ю.В.<sup>1,2</sup>, Собынин В.А.<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>*Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

<sup>3</sup>*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

<sup>4</sup>*ООО «УНИКАТ», Новосибирск, Россия*

*pvsnyt@catalysis.ru*

В последнее время все возрастает интерес к нанесенным золото-содержащим катализаторам, позволяющим проводить ряд реакций низкотемпературного окисления, а также процессы, в которых необходимо достижение высоких селективностей по ключевому продукту. Активным компонентом в таких катализаторах являются высокодисперсные частицы золота, которые крайне нестабильны и могут легко агломерироваться, что приводит к значительному снижению активности. Это является основным недостатком таких систем. Введение меди в катализатор с одной стороны позволяет модифицировать каталитическую активность, а с другой способствует улучшению стабильности золотых частиц.

Перспективным подходом для получения наноразмерных биметаллических систем является термическое разложение двойных комплексных солей (ДКС). Преимущества данного метода состоят в том, что состав биметаллической системы может быть строго задан уже на стадии синтеза ДКС. Термолиз таких соединений, нанесенных на носители, протекает при невысоких температурах, что позволяет получать мелкодисперсные биметаллические порошки твердых растворов (в том числе и упорядоченных).

В работе синтезирована и охарактеризована методами РСА, РФА, ИК-спектроскопии, элементного и термического анализа новая ДКС состава  $[\text{Au}(\text{En})_2]_2[\text{Cu}(\text{Ox})_2]_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии. Кристаллографические данные:  $a = 9,1761(3)$ ,  $b = 16,9749(6)$ ,  $c = 13,4475(5)$  Å,  $\alpha = 90$ ,  $\beta = 104,333(1)$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 2029,43(12)$  Å<sup>3</sup>, пр. гр.:  $P2_1/c$ ,  $Z = 2$ ,  $R = 0,0151$ .

Изучены процессы термолиза синтезированной ДКС в инертной, восстановительной и окислительной атмосферах. Установлено влияние условий проведения процессов термолиза ДКС (скорость нагрева, конечная температура термолиза) на фазовый состав и размер биметаллических частиц в конечных продуктах термолиза. Показано, что продуктом термолиза  $[\text{Au}(\text{En})_2]_2[\text{Cu}(\text{Ox})_2]_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  при температуре  $600^\circ\text{C}$  и скорости нагрева  $10$  град/мин в восстановительной или инертной атмосфере является твердый раствор состава  $\text{Au}_{0,4}\text{Cu}_{0,6}$ .

ДКС была нанесена на различные типы носителей и изучены процессы термолиза на пористой подложке в инертной, восстановительной и окислительной атмосферах. В зависимости от условий обработки и используемого носителя удавалось получать на его поверхности частицы медно-золотых твердых растворов различного состава и размера.

Полученные системы тестировали в реакциях полного и селективного окисления углеводородов, а также в реакции избирательного окисления СО в водородсодержащих смесях.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 11-03-00668), Междисциплинарного проекта Президиума СО РАН № 112, Государственного контракта № П999 ФЦП «ННПКИР» на 2009–2013г, Гранта Президента №02.120.11.5602-МК.*

### **ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНОГО ТИТАНАТА БАРИЯ И АЦЕТАТОТИТАНИЛА БАРИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ИХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК В ПОЛЯХ ПЕРЕМЕННОГО И ПОСТОЯННОГО ТОКА**

Иванов К.В., Агафонов А.В.

*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
ivk@isc-ras.ru*

Как известно, титанат бария является сегнетоэлектрическим материалом с высокой диэлектрической проницаемостью и малыми диэлектрическими потерями, который, находит широкое применение в микроэлектронике, СВЧ устройствах, компьютерной технике для создания оперативно запоминающих устройств, карт памяти, твердотельных жестких дисков и конденсаторов. Важной задачей является получение наноразмерного и высококачественного материала  $\text{BaTiO}_3$ , что позволит привести к миниатюризации устройств на его основе. Вследствие высокой диэлектрической проницаемости титанат бария представляет интерес как наполнитель электрореологических жидкостей.

Явление электрореологического эффекта (ЭРЭ) основано на изменении вязкопластичного состояния суспензии в полях высокого напряжения. Поскольку ЭРЭ возникает под действием электрического поля, то предполагают, что поляризация играет в нем важную роль и диэлектрические характеристики частиц наполнителей являются определяющими. ЭРЭ находит применение в электроуправляемых устройствах, которые могут быть использованы в робототехнике, медицине, космонавтике и т.д.

В работе представлена методика золь-гель синтеза порошка титаната бария формирующегося, непосредственно в процессе синтеза. Данная методика позволяет снизить энергетические затраты получения  $\text{BaTiO}_3$ , т.к. в промышленности титанат бария получают в процессе спекания  $\text{BaO}$  и  $\text{TiO}_2$  при температуре порядка  $1200^\circ\text{C}$  в течение 4 часов. Также в работе представлена методика золь-гель синтеза ультрадисперсного порошка  $\text{BaTiO}(\text{CH}_3\text{COO})_4$  описанная в работе [1], который в процессе термической деструкции при  $600^\circ\text{C}$  формирует фазу  $\text{BaTiO}_3$ , формирование которой, полностью завершается при  $800^\circ\text{C}$ .

В работе проведен анализ синтезированных материалов с использованием дифференциально-сканирующей калориметрии, рентгенофазового анализа, FTIR-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, просвечивающей электронной микроскопии.

Проведены диэлектрические измерения 30% суспензий синтезированных материалов в зависимости от частоты, а также от напряженности электрического поля. Электрореологические исследования полученных материалов проводили в полях переменного и постоянного тока в динамическом режиме. Было установлено, что в полях как переменного, так и постоянного тока ЭРЭ суспензий с ростом температуры прокаливания наполнителя от не прокаленного материала до прокаленного при  $800^\circ\text{C}$  уменьшается. При этом электрореологический эффект, возникающий под действием переменных электрических полей, выше, чем вызываемый постоянным полем той же напряженности.

1. К.В. Иванов, А.В. Агафонов, А.Г. Захаров. *Ж. Изв. Вуз. Хим. и хим. технол.*, 2010, 53, 74-78.

*Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН №21*

## NEW APPROACH TO SYNTHESIZE TiO<sub>2</sub> BASED MATERIALS WITH UNIFORM PARTICLE SIZE DISTRIBUTION

Galkina O.L.<sup>1</sup>, Vinogradov V.V.<sup>2</sup>, Agafonov A.V.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russian Federation

<sup>2</sup>Solution Chemistry Institute of Russian Academy of Science, Ivanovo, Russian Federation

[olgalgalkina@mail.ru](mailto:olgalgalkina@mail.ru)

Nanocrystalline titania films have attracted sustained great scientific and technological interests because of their potential application in the fields of photoelectronic optical devices, solar cells, gas sensors and photocatalysts. In comparison with other semiconductors, TiO<sub>2</sub> has been a dominant semiconductor photocatalyst due to its superior photocatalytic oxidation ability and nontoxic, non – photocorrosive and inexpensive characteristics. The production of particles with a specific size and morphology is of primary importance for development of new materials. Template synthesis is a useful method for controlling a film microstructure and particle size distribution.

Titania particles with variable sizes were produced using surfactant assisted sol – gel synthesis from titanium tetraisopropoxide as titania precursor and HCl as a peptizing agent in water media with polyethylenimine and Pluronic P123 as structure-directing agent. The films were prepared by dip – coating method (2cm/h) and calcined at 400°C during 4 hours. Influence of synthesis conditions and type of structure directing agent on a size of final titania nanoparticles was investigated. The obtained films were characterized by atomic force microscopy (AFM), FTIR, X – rays diffraction and nitrogen absorption at low temperature. Photocatalytic activities of the samples were evaluated in terms of the decomposition of methyl orange (MO) aqueous solution. It is found that sample with addition of Pluronic P123 have higher photocatalytic activities than neat TiO<sub>2</sub>

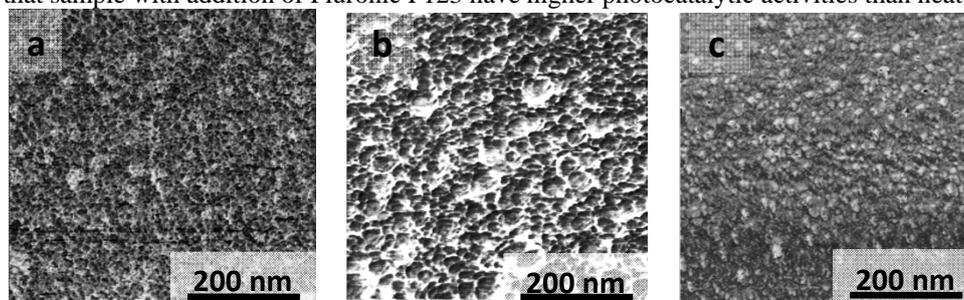


Fig.1. AFM images calcined titania films synthesized with: a - Pluronic P123; b – polyethylenimine; c – without additive

Figure 1(a) illustrates uniform TiO<sub>2</sub> particles (particle size ≈ 15nm) with high surface area obtained with using Pluronic P123. In the case of polyethylenimine as structure – directing agent (sample b), TiO<sub>2</sub> particles have a worm-like morphology. The average size of this particles are about 30 – 40 nm.

The AFM image of sample prepared by sol – gel method shows that surface distribution of TiO<sub>2</sub> particles has a chaotic disposition.

Application of polyethylenimine as structure directing agent in sol – gel synthesis leads to insignificant organization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles and increasing a size of these particles. Transparent TiO<sub>2</sub> films from water media with uniform nanoparticles distribution were obtained only with Pluronic P123.

*This work was supported by grant RFBR 09 – 03 – 97553,*

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕНТАМИЦИНА ПО РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ЦИРКОНИЕМ И КСИЛЕНОЛОВЫМ ОРАНЖЕВЫМ

Хабарова О.В., Елина В.В., Володяева А.В.

Астраханский государственный университет, Астрахань, Россия

[fibi\\_cool@list.ru](mailto:fibi_cool@list.ru)

Качество лекарственного препарата определяется установлением его подлинности, определением его чистоты и количественным содержанием чистого вещества в препарате. Определение всех этих показателей составляет суть фармацевтического анализа, результаты которого для каждого отдельного препарата должны строго соответствовать требованиям Государственной фармакопеи. В последние годы для испытаний подлинности, доброкачественности и для количественного определения лекарственных веществ используют физико-химические методы [1]. Важная особенность этих методов - объективность оценки качества препарата по фармакологически активной части молекулы. Для определения

антибиотиков наиболее доступными и удобными являются фотометрические методы. В качестве объекта исследования нами был выбран один из представителей аминогликозидов-гентамицин.

Нами разработана методика спектрофотометрического определения гентамицина в присутствии циркония и ксиленолового оранжевого. Гентамицин обладает широким спектром действия, включающим грамположительные и грамотрицательные бактерии.

Целью проведенного исследования является создание новой фотометрической системы включающей антибиотик, многозарядный ион металла и органический реагент.

При исследовании реакции образования комплексного соединения циркония(4) с гентамицином и ксиленоловым оранжевым в водном растворе было выяснено, что оптимальной средой для комплексообразования явилась слабокислая среда (pH=4). В этих условиях органический реагент (ксиленоловый оранжевый) имеет желтую окраску. Максимальное поглощение органического реагента наблюдается при 440 нм. При добавлении к раствору ксиленолового оранжевого гентамицина не происходит изменения оптической плотности органического реагента. При введении в раствор ксиленолового оранжевого циркония происходит изменение окраски, она становится красной. Происходит смещение максимума спектра светопоглощения комплекса циркония с ксиленоловым оранжевым на 20 нм.  $\lambda_{max}$  трехкомпонентной системы равна 570 нм. Т.о, можно считать, что цирконий в присутствии К. О. образует с гентамицином комплексное соединение, которое может быть использовано для создания чувствительной методики определения гентамицина. Исследования показали, что максимальный выход комплексного соединения цирконий - гентамицин -К. О. происходит при pH=4. При определении концентраций лекарственного препарата использовали метод градуировочного графика. Для этого измерения оптической плотности проводили при pH=4 и длине волны 570 нм. Состав образующегося разнолигандного комплексного соединения, определенный методом изомольных серий соответствует соотношению 1:1:1. Уравнение градуировочной кривой для определения гентамицина:  $y_i = (0,570 \pm 0,034)x_j + (0,640 \pm 0,005)$ . Координационный узел Zr с К.О. образуется за счет донорно-акцепторной связи с азотом иминодиацетатной группы и двух солевых связей с кислородом карбоксильной и гидроксильной группы. Таким образом, исследуемая система цирконий-гентамицин-К.О. обладает ценными аналитическими свойствами, которые позволяют проводить чувствительные и достаточно селективные определения гентамицина в лекарственных препаратах.

[1] Карибьянц М.А., Мажитова М.В. «Актуальные проблемы химии и методики ее преподавания» 2009, 1, 153-156

## СИНТЕЗ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНИКИ

Саркисов П.Д., Мешалкин В.П., Орлова Л.А., Уварова Н.Е.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

[orlova@rctu.ru](mailto:orlova@rctu.ru)

Стеклокристаллические материалы находят широкое применение в различных областях техники, обусловленное возможностью широкого варьирования их химическим и фазовым составом, многообразием их физико-химических свойств, технологичностью, позволяющей формировать изделия различными методами- прокатом, прессованием, центробежным литьем и кроме того использовать принципы порошковой керамической технологии. Наиболее перспективными областями применения стеклокристаллических материалов являются электроника, приборостроение, строительная индустрия, медицина, направления, ориентированные на их повышенную механическую прочность, термостойкость, жаропрочность и другие специфические, часто уникальные свойства, существенно расширяющие спектр их применения. В последнее время развиваются работы по синтезу радиопрозрачных стеклокристаллических материалов для летательных аппаратов нового поколения, требующих более высоких температур эксплуатации и стабильности механических и диэлектрических свойств в более широком температурном диапазоне. Возрастает потребность в высокотемпературных матрицах для композиционных материалов. Композиты типа C/SiC и SiC/SiC требуют защитных покрытий при эксплуатации на воздухе при высоких температурах, перспективными для этих целей являются стеклокерамические покрытия. Однако высокие температуры синтеза выше перечисленного класса стеклокристаллических материалов заставляют искать нетрадиционные способы их получения, в частности, использовать золь-гель технику с применением элементоорганических прекурсоров, позволяющую снизить температуру синтеза стекол и требуемых кристаллических фаз на 150-200<sup>0</sup>С, получить нанопорошки для дальнейшего их компактирования и изготовления материалов с повышенным комплексом свойств.

В данной работе приводятся данные по синтезу радиопрозрачных материалов на основе системы SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> золь-гель методом с применением в качестве прекурсоров элементоорганических соединений- тетраэтоксисилан (ТЭОС), изобутилат алюминия (ИБА). Методами ДСК, ИК, ЭПР-спектроскопии рассмотрены физико-химические и структурные превращения, сопровождающие переход золь →гель →аморфная фаза →стеклокристаллический нанопорошок. Исследовано влияние условий синтеза на свойства конечного продукта. Разработаны оптимальные технологические параметры и на основе нанопорошка Sr-анортита синтезирован при пониженных температурах радиопрозрачный материал с повышенной температурой эксплуатации и высокой стабильностью термических, механических и диэлектрических свойств, вплоть до 1500<sup>0</sup>С.

На основе системы Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> золь-гель методом получены защитные стеклокристаллические покрытия для SiC-содержащих материалов, имеющие высокую химическую стойкость, низкую теплопроводность, хорошую адгезию к карбидкремниевой подложке, изучен переходный слой подложка - защитное покрытие, содержащее силикаты иттрия (Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> и Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), имеющие высокие температуры плавления, и остаточную высокотемпературную стеклофазу, обеспечивающую эффект самозалечивания возникающих в покрытии трещин.

### НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ КЛАСТЕРОВ 3d- И 4d-ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ НА ПОВЕРХНОСТЯХ МЕТАЛЛОВ И КЕРАМИКИ

Товажнянский Л.Л.<sup>1</sup>, Мешалкин В.П.<sup>2</sup>, Ведь В.Е.<sup>1</sup>, Краснокутский Е.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,  
Харьков, Украина

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
ved@kpi.kharkov.ua<sup>1</sup>, vpmeshalkin@gmail.com<sup>2</sup>

Одной из основных задач современных материаловедческих исследований, определяющих развитие работ в области катализа, является создание каталитически активных центров заданного микрорельефа и необходимого химического состава путем организации их заданной регулируемой последовательности на поверхностях различных носителей с целью формирования оптимальных условий последовательного селективного протекания многостадийной конверсии сложных газовых смесей.

Рассмотрены возможные пути создания процесса управляемого синтеза многослойных стеклокерамических и кристаллических пленок на основе коллоидных растворов и импрегнирование каталитически активных наночастиц оксидов и металлов в их структуру для разработки новых конструкций каталитических преобразователей вредных газовых выбросов разнообразных теплоэнергетических установок. Процесс формирования каталитически активных центров на поверхностях керамики или металлов осуществлялся в два этапа.

Первый этап заключался в подготовке структуры поверхности носителя. При создании каталитически активных центров на поверхности керамики в ее поверхность импрегнировали соединения, отвечающие за образование кислотных или основных свойств. Для металлов разработан метод, основанный на формировании поверхностных пленок золь-гель процессом.

Во втором этапе осуществляли наноструктуризацию 3d- и 4d-переходных элементов на полученных поверхностях носителей. Этот процесс проводили при взаимодействии растворов оксалатных, нитратных, хлористых солей 3d- и 4d-переходных элементов с хелатными реагентами, имеющими склонность к взаимодействию с соответствующей поверхностью металла или керамики. Образованные т.о. лиганды явились связующими группами, образующими химическую связь с соответствующими химическими группами поверхности носителей. Последующая термическая обработка носителей приводит образованию на их поверхности каталитически активных центров определенного состава, обеспечивающих проведение заданной селективности процесса конверсии газовых выбросов.

Исследование также показало, что сформированные разработанным методом каталитически активные центры на керамических и металлических поверхностях могут являться, в свою очередь, центрами направленной кристаллизации не только монокристаллов соответствующих элементов, но и оксидов других металлов.

## НОВЫЕ ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ЭНДОЭНДРАЛЬНЫЕ ГАДОФУЛЛЕРЕНЫ КАК КОНТРАСТИРУЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА ДЛЯ МАГНИТНО-РЕЗОНАНСНОЙ ТОМОГРАФИИ

Файнгольд И.И.<sup>1</sup>, Котельников А.И.<sup>1</sup>, Котельникова Р.А.<sup>1</sup>, Рыбкин А.Ю.<sup>1</sup>, Фрог Е.С.<sup>1</sup>, Мищенко Д.В.<sup>1</sup>,  
Кареев И. Е.<sup>1</sup>, Бубнов В. П.<sup>1</sup>, Ягубский Е. Б.<sup>1</sup>, Мурадян В.Е.<sup>1</sup>, Романова В.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук, Московская область,  
г. Черноголовка, пр.Академика Семенова 1, Россия

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии  
наук, г. Москва, ул. Вавилова, 28, Россия ifaingold@mail.ru

В настоящее время актуальной задачей является создание новых контрастирующих веществ для магнитно-резонансной томографии (МРТ). В Институте проблем химической физики проводятся исследования новых эндоэндральных парамагнитных металлофуллеренов – перспективных соединений для МРТ.

В работе представлены результаты исследования релаксационных свойств впервые синтезированных малотоксичных (in vivo) водорастворимых производных эндоэндральных гадофуллеренов (ЭГФ): Gd@C<sub>82</sub>HNRCOOK, Gd@C<sub>82</sub>MalNRCOONa, Gd@C<sub>82</sub>(OH)<sub>x</sub>.

Релаксацию протонов воды под влиянием ЭГФ измеряли методом ядерного магнитного резонанса на частоте 500 МГц при напряженности магнитного поля 11,7 Тс. Согласно теории, скорость протонной релаксации под влиянием парамагнитных веществ описывается уравнением:  $1/T = 1/T_0 + R[C]$ , где  $(1/T_0)$  – скорость протонной релаксации в отсутствие парамагнетика; R – коэффициент релаксации; [C] – концентрация парамагнетика в миллимолях [1]. Коэффициенты релаксации R для растворов Gd@C<sub>82</sub>HNRCOOK, Gd@C<sub>82</sub>MalNRCOONa и Gd@C<sub>82</sub>(OH)<sub>x</sub> составили соответственно 1,57 мМ<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>; 1,09 мМ<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup> и 1,81 мМ<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>. В работе для сравнения определяли коэффициент релаксации контрастирующего коммерческого препарата магневиста, используемого в МРТ (R = 1,96 мМ<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>). Полученные в работе данные свидетельствуют о возможности применения ЭГФ в качестве контрастирующих веществ в МРТ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 21 “Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов”.*

I.F. Cataldo, T. Da Ros (eds.). *Medicinal Chemistry and Pharmacological Potential of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Springer Science, 2008, 157 – 161.

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЛЕТУЧИХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ОЛОВА С 18K6 И 15K5

Попов В.С., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН*  
v\_sevastyanov@mail.ru, popov.chem@gmail.com

Диоксид олова широко известен в качестве чувствительного материала для газовых сенсоров. Среди методов получения тонких пленок SnO<sub>2</sub>, химическое парофазное осаждение при атмосферном давлении (APCVD-метод) обладает рядом преимуществ. Ограничивает применение метода сравнительно небольшая номенклатура прекурсоров. Низкие температуры синтеза одно из необходимых условий получения наноструктурированных материалов, поэтому координационные соединения олова, переходящие в газовую фазу без термодеструкции при сравнительно низких температурах и при этом имеющие температуру разложения гораздо меньшую температуры плавления целевого материала, перспективны для синтеза оксида олова через газофазные процессы [1].

Целью работы являлся синтез краунсодержащих (18K6, 15K5) летучих прекурсоров диоксида олова при взаимодействии дихлорида олова с краун-эфирами в присутствии ацетилацетона и уксусной кислоты с последующим выделением и идентификацией летучих оловосодержащих продуктов взаимодействия, а так же исследование термического поведения летучих краунсодержащих соединений олова.

По методике аналогичной [2] синтезированы три соединения. Соединение [Sn(18K6)Cl<sub>4</sub>] синтезировано в присутствии уксусной кислоты идентифицировано методом ИК, РФА и по строению соответствует соединению синтезированному в работе [3]. Для двух других соединений содержащих 15K5, синтезированных в присутствии ацетилацетона и уксусной кислоты, строение не установлено, соединения так же охарактеризованы методами ИК и РФА. Определены условия препаративной сублимации. Исследовано термическое поведение синтезированных соединений на совмещенном ТГА/ДТА/ДСК термоанализаторе SDT Q600, на основе чего выбраны условия проведения APCVD эксперимента.

На подложках из полированного кремния методом APCVD в атмосфере аргона получены покрытия с соотношением (по данным масс-спектрального анализа) Sn : O = 3 : 1, в потоке воздуха - Sn : O = 1 : 4.

По данным сканирующей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии покрытия в зависимости от выбранного прекурсора представляют собой расположенные в несколько слоев частицы размером от 15-25 нм, 60-100 нм до 150-200 нм, представляющие собой агрегаты более мелких (30-40 нм) частиц. Форма частиц так же в зависимости от прекурсора может быть близкой к сферической, продолговатой с выраженными гранями и без них.

1. Н. Т. Кузнецов, В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, П.А.Игнатов, В.С. Попов. Патент РФ № 2397572, 2010, **23**.
2. А.С. Анцышкина, Г.Г. Садилов, В.Г. Севастьянов, В.С. Попов, П.А. Игнатов, А.В. Чураков, Е.П.Симоненко, Н.Т. Кузнецов, В.С. Сергиенко. *Ж. неорг. химии*, 2011, **56**, 4, 1-9.
3. S. G. Bott, H. Prinz, A. Alvanipour, J. L. Atwood. *J. Coord. Chem.*, 1987, **16**, 303-309.

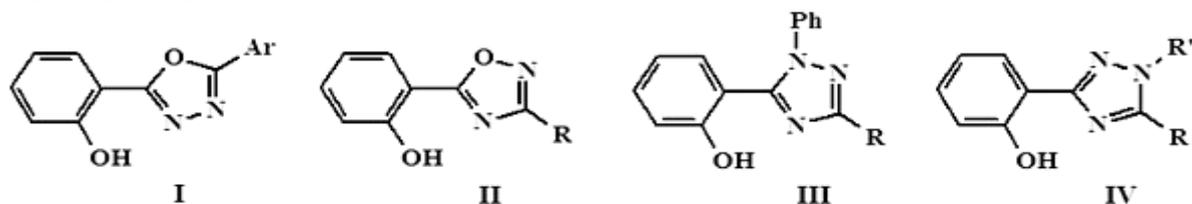
### СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ОРТО-ГИДРОКСИФЕНИЛТРИАЗОЛОВ И ОРТО-ГИДРОКСИФЕНИЛОКСАДИАЗОЛОВ

Попов Л.Д.<sup>1</sup>, Викрищук А.Д.<sup>2</sup>, Левченков С.И.<sup>2</sup>, Викрищук Н.И.<sup>1</sup>, Михайлов И.Е.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup>Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия *natvi2004@mail.ru*

Металлокомплексы на основе орто-гидроксифенилазолов привлекают внимание исследователей благодаря интересным фотохимическим и фотофизическим свойствам, которые определяют возможность их практического использования при создании электролюминесцентных материалов (OLED) [1–4]. Поэтому поиск новых эффективных электролюминесцентных агентов этого класса является актуальной задачей. В связи с этим нами были целенаправленно синтезированы ряды металлхелатов с изомерными орто-гидроксифенилоксиадиазолами типа I–II и орто-гидроксифенилтриазолами типа III–IV.



Ar = 3,4,5-(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>

R = 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>CH=CH,  
CH<sub>3</sub>

R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,  
R' = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

Цинк, бериллий и фенилртуть образуют с лигандами I–IV комплексы состава ML<sub>2</sub> (L<sup>-</sup> – депротонированная форма лиганда); выделен также комплекс дифенилбора с оксадиазолом II состава Ph<sub>2</sub>BL. Строение полученных комплексов установлено с помощью масс-спектрометрии, ИК, УФ, <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии и РСА.

Изучение фотохимических свойств комплексов на основе соединений I–IV в растворах показало, что они проявляют интенсивную люминесценцию в «синей» области спектра, что открывает перспективу использования их при создании активных полноцветных матриц на основе OLED-технологии.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНПВШ (Развитие научного потенциала высшей школы) 2.1.1./2371.*

1. Метелица А.В., Бурлов А.С., Безуглый С.О. и др. *Координац. химия*, 2006, **32**, 894.
2. Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н. *Успехи химии*, 2005, **74**, 1193.
3. Chen С.Н., Jianmin Shi. *Coord. Chem. Rev.* 1998, **171**, 161.
4. Haasnoot J.G. *Coord. Chem Rev.* 2000, **200-202**, 131.

### КОМПЛЕКСНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ ОКСАЛАТА АММОНИЯ ДЛЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ НИКЕЛЯ И ЕГО СПЛАВОВ

Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

*sergei\_gridchin@mail.ru*

Вследствие высокой катодной поляризации и незначительного перенапряжения водорода процессы электролитического осаждения никеля и его сплавов весьма чувствительны даже к небольшим изменениям кислотности. Чтобы предупредить резкие колебания концентрации ионов водорода, в соответствующие электролиты обычно вводят соединения, образующие буферные системы (ацетат

натрия, борную кислоту и т.п.). Низкая растворимость гидроксидов металлов группы железа существенно ограничивает область допустимых значений pH электроосаждения и вынуждает использовать кислые электролиты, обладающие низким выходом по току и связанным с этим питтингообразованием.

Перспективным способом увеличения рабочего интервала pH может служить введение в электролит оксалата аммония, способного образовывать с ионами d-металлов устойчивые оксалатные и аммиачные комплексы, препятствующие выпадению соответствующих гидроксидов. Немаловажными достоинствами этого соединения являются также дешевизна и возможность разложения оксалатных комплексов в сточных водах.

В настоящей работе исследованы процессы электролитического осаждения никеля, кобальта и железа, и разработан ряд комплексных электролитов на основе оксалата аммония для получения двойных сплавов Ni-Co и Ni-Fe.

С целью определения оптимальных концентрационных условий электроосаждения выполнено моделирование ионных равновесий в системах  $\text{Ni}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-C}_2\text{O}_4^{2-}\text{-CH}_3\text{COO}^-\text{-B(OH)}_3\text{-NH}_3\text{-Cl}^-\text{-SO}_4^{2-}$  и  $\text{Ni}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-C}_2\text{O}_4^{2-}\text{-CH}_3\text{COO}^-\text{-B(OH)}_3\text{-NH}_3\text{-Cl}^-\text{-SO}_4^{2-}$ . Результаты расчётов позволили выбрать такие соотношения исходных компонентов, при которых поведение исследуемых систем определяется, главным образом, процессами комплексообразования ионов  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  с ионами  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , и при этом доминирующими металлосодержащими частицами являются водорастворимые бис- и трис-комплексы  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})_2^{2-}$ ,  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})_3^{4-}$ ,  $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})_2^{2-}$ ,  $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})_3^{4-}$ ,  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})_2^{2-}$  и  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})_3^{4-}$ . Соответствующие концентрационные условия обеспечивают стабильность рабочих электролитов в широкой области значений pH – от 4 до 8 (в более кислых растворах возможно выпадение осадка, содержащего  $\text{NiC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeC}_2\text{O}_4$ , а в более щелочных –  $\text{Ni(OH)}_2$ ,  $\text{Co(OH)}_2$ ,  $\text{Fe(OH)}_2$ ).

При экспериментальном исследовании процессов электроосаждения сплавов никель-кобальт и никель-железо начальная концентрация  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  варьировалась от 0 до 54 г/л,  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – от 0 до 50 г/л,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – от 0 до 6 г/л,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – от 50 до 200 г/л,  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot \text{H}_2\text{O}$  – от 0 до 10 г/л,  $\text{B(OH)}_3$  – от 0 до 30 г/л,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – от 0 до 20 г/л,  $\text{KCl}$  – от 0 до 10 г/л. Диапазон температуры составлял от 18 до 60°C. Установка для поляризационных исследований включала импульсный потенциостат ПИ-50-1 с программатором ПР-8. Исследования проводили в потенциостатическом режиме.

Результаты выполненных исследований показывают, что при соблюдении условий, отвечающих стабильности электролитов, возможно получение доброкачественных мелкокристаллических осадков сплавов Ni-Co, Ni-Fe в интервале плотности тока от 0.5 до 3.0 А/дм<sup>2</sup> (а в некоторых случаях и более). Покрытия получаются равномерные, имеющие хорошее сцепление с основой. Ряд исследованных электролитов можно рекомендовать для практического использования.

## СОСТОЯНИЕ СОЛЕЙ ДИКЛОФЕНАКА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Шмуклер Л.Э.,<sup>1</sup> Манин Н.Г.,<sup>1,2</sup> Сафонова Л.П.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
les@isc-ras.ru

Актуальность исследования состояния лекарственных соединений (ЛС) в водных растворах, рассматриваемых в качестве модельных систем для изучения переноса ЛС через биологические мембраны, неоспорима.

В настоящей работе экспериментально определены кондуктометрические характеристики водных растворов солей диклофенака Cat-DC (Cat =  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) в температурном интервале 20 – 45°C. Проводимость растворов Cat-DC была измерена в разбавленной области концентраций ( $10^{-4} \div 10^{-3}$  моль/л). При расчете молярной электропроводности учитывалось сопротивление чистого растворителя, а также температурные изменения констант ячеек. Экспериментальные данные были обработаны по уравнению Ли-Уитона, на основании которого рассчитаны значения предельной молярной электропроводности ( $\lambda^0$ ) и константы ионной ассоциации солей ( $K_A$ ). Используя литературные данные по  $\lambda^0$  катионов исследуемых солей в воде при 25°C, рассчитано значение предельной молярной электропроводности аниона диклофенака. Величины  $\lambda^0$  аниона, полученные из данных для различных солей, хорошо согласуются между собой. Рассчитан стоковский радиус иона диклофенака. Полученные значения  $K_A$  для диклофенака калия, рубидия и цезия слабо зависят от температуры и лежат в пределах от 100 до 200 л/моль. Константа ионной ассоциации для Na-DC несколько выше и в зависимости от температуры находится в интервале от 300 до 700 л/моль, увеличиваясь с ростом температуры. В целом прослеживается тенденция к снижению величин  $K_A$  с увеличением радиуса катиона.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ФОРМ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С АЗОМЕТИНОВЫМИ ОСНОВАНИЯМИ

Голяков А.М., Суслов С.С., Шпилёв А.Л., Борисов А.Н., Ардашева Л.П., Шагисултанова Г.А.  
РГПУ им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия  
alexey-borisov@mail.ru

Исследования в области проводящих полимеров, интенсивно развивающиеся в последние десятилетия, тесно связаны с развитием современной фундаментальной науки и высоких технологий. В проводящих полимерах с традиционной устойчивостью полимерных систем сочетается уникальный набор свойств – электропроводность, способность к селективному катализу, фоточувствительность, электрохромные и сенсорные свойства. Это открывает возможность практического использования электропроводящих надмолекулярных структур для решения проблем аккумулирования и конверсии солнечной энергии, экологической безопасности, молекулярной электроники, а также в различных областях химии, биологии, медицины.

С этой точки зрения большой интерес представляет изучение свойств полимерных форм ароматических азометиновых оснований  $N_2O_2$ -,  $N_4$ - и  $NO$ -типа (оснований Шиффа) и их комплексов с переходными элементами  $[M(\text{Schiff})]$ , которые в мономерном состоянии являются фотоактивными и катализируют ряд химических процессов.

В работе приведены результаты исследования комплексов на основе  $Cu(II)$  и  $Ni(II)$  с  $N,N'$ -бис(3-метоксисалицилиден)-1,3-пропилендиамином  $[H_2(\text{msalpn-1,3})]$  и  $N,N'$ -бис(3-метоксисалицилиден)-о-фенилендиамином  $[H_2(\text{msalphen})]$ . В результате электрохимического окисления исходных комплексов в ацетонитрильном растворе на поверхности  $Pt$ -электрода образуются проводящие полимерные пленки поли- $[M(\text{Schiff})]$ . Установлено, что при электрохимическом окислении  $H_2(\text{msalpn-1,3})$  на поверхности электрода образуется проводящий полимер. Обоснованы обратимые изменения в структуре полимерной формы азометинового основания, сопровождающие его электрохимическое окисление-восстановление. Возможность электрохимической полимеризации  $H_2(\text{msalpn-1,3})$  свидетельствует в пользу лиганд-центрированной модели строения комплексов поли- $[M(\text{Schiff})]$ . Азометиновые основания, комплексы  $[M(\text{Schiff})]$  и их полимерные формы в окисленном и восстановленном состояниях охарактеризованы методами циклической вольтамперометрии, ИК-спектроскопии, электронной спектроскопии поглощения (ЭСП), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Определены оптимальные условия формирования полимеров и кинетические зависимости их роста. Исследованы механизмы процессов окисления/восстановления полимеров и установлены лимитирующие стадии, значения коэффициентов диффузии заряда и величины энергии активации переноса заряда в объеме полимерной фазы.

Методом РФЭС обоснованы одноэлектронный характер процессов окисления/восстановления полимеров и неизменность зарядового состояния металлических центров в процессе окисления-восстановления полимерных металлокомплексов поли- $[M(\text{Schiff})]$ . По совокупности данных РФЭС, ЭСП и ИК-спектроскопии сделан вывод о лиганд-центрированном характере переноса заряда в исследованных комплексах поли- $[M(\text{Schiff})]$ . Исследована возможность электрохимической и химической полимеризации родственных оснований Шиффа  $N_2O_2$ - и  $NO$ -типа (содержащих группы  $-OCH_3$ ,  $-N(C_2H_5)_2$ ,  $-N(CH_3)_2$ ,  $-CH_3$  в фенильных фрагментах и в диаминовом мосту) и комплексов  $Cu$ ,  $Co$ ,  $Ni$ ,  $Pt$  и  $Pd$  на их основе.

## ОБРАТИМАЯ ИНТЕРКОНВЕРСИЯ J-АГРЕГАТОВ ТЕТРАСУЛЬФОФЕНИЛПОРФИРИНА В рН-СЕЛЕКТИВНОЙ ТРИАЦЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ МЕМБРАНЕ

Шейнин В.Б.<sup>1</sup>, Бобрицкая Е.В.<sup>2</sup>, Агеева Т.А.<sup>2</sup>, Койфман О.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия  
vbs@isc-ras.ru

Самосборка супрамолекулярных порфириновых структур перспективна при создании новых материалов, для преобразования солнечной энергии, записи и хранения информации, молекулярной электроники и хемосенсоров по технологии "снизу-вверх" [1]. 5,10,15,20-тетракис(4-сульфофенил)порфин (**I**) является тектоном для рН-управляемой ионной самосборки супрамолекулярных J-агрегатов, которые образуются в результате взаимодействия фенилсульфонатных групп ("хвост") с дипротонированной порфириновой платформой ("голова"), проявляющей свойства анионного рецептора-хромофора [2]. Принцип рН-зависимой самосборки J-агрегатов (**I**) на оптически прозрачных твердых поверхностях был использован

при создании pH-откликающихся хемосенсорных материалов путем осаждения (I) на мезопористую плёнку  $TiO_2$  [3] и по методике "слой за слоем" с полиэтиленимином или полиаллиламином, или поли(диаллилдиметиламмонием) на кварцевой подложке [4-5]. Недостатком этих материалов является быстрое разрушение pH-откликающегося слоя при циклическом изменении кислотности водных растворов. Мы обнаружили и исследовали в водных буферных растворах (pH 1.68 и 9.18) обратимую pH-зависимую интерконверсию между J-агрегатами и тетраанионом (I), интеркалированных в межфибрилярное пространство аморфных областей полимерной матрицы pH-селективной триацетилцеллюлозной мембраны. В набухшей мембране ( $\alpha=4.15\%$  [6]) стадия дипротонирования порфириновой платформы предшествует самосборке J-агрегатов, которые в свою очередь разрушаются сразу до молекулярной формы. Протолитические стадии являются быстрыми, а самосборка J-агрегатов протекает во времени. Мембрана на основе триацетилцеллюлозы и (I), является перспективным оптохемосенсорным материалом, так как характеризуется четким оптическим pH-откликом и достаточно высокой химической устойчивостью в водных растворах.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 09-03-97530-р\_центр\_a и Программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН «Химия и физико-химия супрамолекулярных систем и атомных кластеров».*

1. J. A. Shelnett et al.. *Chem. Commun.*, 2009, 7261–7277.
2. V.B. Sheinin, E.L. Ratkova, N.Zh. Mamardashvili. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2008, **12**, 1211-1219.
3. Y. Fujii, Y. Hasegawa, S. Yanagidab, Y. Wada. *Chem. Commun.*, 2005, 3065–3067.
4. A. R. G. Smith, J. L. Ruggles, A. Yu, I. R. Gentle. *Langmuir*, 2009, **25**, 9873-9878.
5. Y. Egawa, R. Hayashida, J.-i. Anzai. *Langmuir*, 2007, **23**, 13146-13150.
6. А.П. Белокурова, В.А. Бурмистров, А.А. Щербина, М.В. Росин, В.К. Герасимов, А.Е. Чалых. *Химия и химическая технология*, 2006, **49**, 42-45.

### ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ ИОНОВ $Pb^{2+}$ И $Mn^{2+}$ С ЦЕЛЬЮ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ В ВОДОЕМАХ

Махмудов Ф.Т., Зейналова И.И.

*Институт химических проблем им. М.Ф. Нагиева*

*Национальной академии наук Азербайджана, AZ 1143, г. Баку, пр. Г.Джавида-29  
chem@science.az*

В связи с бурным развитием важных отраслей промышленности, таких как металлургическая, приборостроительная, химическая, нефтехимическая, гальваническая, электроника и электротехника и др. в странах СНГ и Балтии потребность к многим переходным металлам увеличивается. Уменьшаются природные запасы ряда цветных металлов в земной коре. Однако, присутствие их в природных водоемах выше ПДК с одной стороны вызывают их потери, как ценные элементов, с другой стороны они опасны не только для жизни человека, но и флоры и фауны водоемов.

Свинец и марганец содержатся в сточных водах металлургических, металлообрабатывающих, машиностроительных, химических, химико-фармацевтических и других производств [1,2].

В данной статье обобщены результаты изучения статистики (равновесия) сорбции ионов  $Pb^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  из растворов с концентрациями ионов, близкими к их концентрациям в жидких производственных отходах.

Для сточных вод, сбрасываемых в природные водоемы рекомендуются ПДК для марганца менее 1 мг/л. Содержание ионов свинца в выбрасываемых в Каспийский водоем сточных водах заводов после очистки многократно превышает вышеуказанную ПДК для свинца. В реках бывшего СССР, по данным 1979 г., марганец содержался в концентрациях 0,001-0,16 мг/л. Река Кура загрязняется соединениями марганца сточными водами рудоперерабатывающего завода г. Рустави. Поэтому перед нами остро стоит вопрос разработки и получения эффективных твердых сорбентов на базе легкодоступных природных цеолитов-клиноптилолита и морденита – для сорбционного метода очистки сточных вод и атмосферы от токсичных ионов  $Pb^{2+}$  и  $Mn^{2+}$ . Для сравнения из промышленных сорбентов был использован синтетический катионит КУ-2-8 (сополимер стирола и дивинилбензола), модифицированный нами В Н-, Na-,  $NH_4$ -формы.

Сперва в самостоятельных динамических опытах были определены динамические обменные емкости (ДОО) исследуемых сорбентов (КУ-2-8, клиноптилолит, морденит) по ионам  $Pb^{2+}$  и  $Mn^{2+}$ . В широком интервале изменения концентрации ионов  $Pb^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  ( $1 \cdot 10^{-1}$ - $1 \cdot 10^{-4}$  н.) построены кривые изотермы сорбции соответствующих ионов на различных ионообменных формах сорбентов.

Рассчитаны значения термодинамических констант ионообменного равновесия. Эти значения изменяются в интервале от 0, 06 до 0,9 при различных концентрациях для обеих сорбентов.

По результатам равновесных опытов недорогие и доступные Na- и NH<sub>4</sub>- клиноптилолиты рекомендуются взамен синтетического промышленного катионита КУ-2-8 для сорбционного извлечения ионов Pb<sup>2+</sup> и Mn<sup>2+</sup> из жидких отходов производства.

1. Вредные вещества в промышленности. Справочник (Под. ред. Лазерева И.В. и Гадаскиной И.Д.). Т. III. Неорганические и элементоорганические соединения. Л.:Химия, 1977, 608с.
2. Я.М. Грушко. Вредны неорганические соединения в промышленных сточных водах. Л.:Химия, 1979, 160с.

### МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ И ДЕСТРУКЦИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ОЛОВА И СВИНЦА

Овечкина Н.М.<sup>1</sup>, Семенов В.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Воронежская государственная медицинская академия им. Н.Н. Бурденко,

<sup>2</sup>Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия  
nadezhda.ovechkina@rambler.ru

Среди широко применяемых в настоящее время способов синтеза полупроводниковых сульфидов особой привлекательностью по своей простоте и эффективности обладают методы химического осаждения из водных растворов с использованием сульфидизирующего агента тиомочевины. Установлено, что процесс осаждения протекает через несколько стадий, основные из которых: формирование тиомочевинных координационных соединений (ТКС) в растворе, осаждение их на нагретой подложке и термодеструкция образовавшихся комплексов. Моделируя внутреннюю координационную сферу ТКС, можно управлять составом и свойствами полупроводниковых пленок сульфидов металлов.

Проведенный нами теоретический анализ областей существования гидроксокомплексов и значений pH начала осаждения гидроксидов для хлоридов свинца (II) и олова (II и IV) с тиомочевинной полностью подтверждается данными исследования лазерной десорбционной масс-спектрометрии, с помощью которой удастся зафиксировать первичные осколочные ионы. Использование этого метода не приводит к существенной фрагментации и указывает на высокую долю тиомочевинных комплексных ионов во всех исследованных растворах. Значит, уже в растворе в достаточном количестве образуются прекурсоры сульфидных фаз. Но если для системы PbCl<sub>2</sub> – ТМ фиксируются только тиомочевинные комплексы, то в водных растворах солей олова в фрагментах обнаруживаются аква- и гидроксогруппы. Важной стадией формирования пленок сульфидов металлов в рассматриваемом методе осаждения является термодеструкция ТКС, обусловленная, в первую очередь, ослаблением связи С – S в тиомочевинном комплексе. Методом масс – спектрометрической фрагментации молекулярных ионов, образующихся в условиях ионизации молекул комплексов электронным ударом, можно провести деструкцию координационной сферы и зафиксировать массы образующихся фрагментов, что, с одной стороны, позволяет определить состав образуемых комплексных форм, а с другой, детализирует процесс разложения координационных соединений. Для всех исследованных систем наблюдаются фрагменты ряда газообразных продуктов разложения координируемой тиомочевины (например, C(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>). Наибольшая интенсивность пиков фиксируется для образцов, получаемых из растворов PbCl<sub>2</sub> – ТМ. В то же время, на масс-спектрах появляются пики небольшой интенсивности, характерные для молекул и ионов сравнительно большой массы. Для комплексов свинца – это PbS<sup>+</sup> и PbCl<sub>2</sub><sup>+</sup>, для комплексов двухвалентного олова: Sn<sup>+</sup>, SnS<sup>+</sup> и SnCl<sup>+</sup>; а четырехвалентного олова – Sn<sup>+</sup>, SnS<sup>+</sup>, Sn(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>, SnCl<sup>+</sup>, SnCl<sub>2</sub>S<sup>+</sup> и Sn(OH)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>+</sup>. Полученные результаты указывают на многообразие комплексных форм для катиона Sn<sup>4+</sup>, и только для этого комплексообразователя в процессе фрагментации фиксируется гидроксид-ион.

В результате разложения тиомочевинного комплекса во всех случаях наблюдается образование активных фрагментов –Me-S- с освободившимися валентными возможностями, которые, в конечном счете, являются основой для формирования сульфидов олова и свинца.

### АКТИВНЫЕ СРЕДЫ ПЕРЕСТРАИВАЕМЫХ ЛАЗЕРОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ОЛИГОПИРРОЛОВ

Кузнецова Р.Т.<sup>1</sup>, Аксенова Ю.В.<sup>1</sup>, Тельминов Е.Н.<sup>1</sup>, Копылова Т.Н.<sup>1</sup>, Антипа Е.В.<sup>2</sup>, Антипа Л.А.<sup>2</sup>, Ютанова С.Л.<sup>2</sup>, Гусева Г.Б.<sup>2</sup>, Березин М.Б.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Томский государственный университет, Томск, Россия

<sup>2</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия [kuznetrt@phys.tsu.ru](mailto:kuznetrt@phys.tsu.ru)

Активные среды для перестраиваемых лазеров на основе органических соединений востребованы в качестве источников когерентного излучения в приборостроении и ряде специальных задач. Основными проблемами в использовании таких сред являются низкая эффективность преобразования излучения накачки и ресурс работы, обусловленный фотостабильностью органических молекул. Синтез

борфторидных комплексов дипирролилметенов (BODIPY) позволил существенно улучшить качества активных сред для видимой области, ранее заполненных родаминами. В докладе представлены спектрально-люминесцентные, генерационные и ресурсные характеристики новых производных BODIPY 1 и 2 в сравнении с наиболее эффективным по литературным данным коммерческим дипиррометеном PM567 [1]. Кроме того, такие характеристики изучены для ряда биядерных комплексов цинка(II) с 3,3'-бис(дипирролилметенами) ( $H_2L$ ) I, II и IV [2], различающимися строением алкильных заместителей. В неполярных растворителях эти соединения хорошо флуоресцируют, что позволило получить генерацию вынужденного излучения для таких комплексов в области 555–561 нм, информация о которой в литературе до сих пор отсутствовала. Все соединения изучены в идентичных условиях: при возбуждении второй гармоникой Nd:YAG лазера (532 нм, 15 нс,  $E_{\text{имп}}$  до 100 мДж), в поперечном варианте накачки с неселективным резонатором длиной 1.5 см. Спектры генерации измерены лазерным спектрометром SOLAR S100. Для каждого соединения были выявлены оптимальные концентрации и плотности мощности возбуждения, при которых эффективность генерации максимальна (табл.).

**Генерационные характеристики исследуемых соединений в этаноле: (0.5mM, BODIPY и PM567) и в циклогексане: (0.2 mM,  $[Zn_2L_2]$ )**

Соединение	$\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ ( $\lambda_{\text{погл}}$ ) нм	$\gamma_{\text{фл}}$	$\lambda_{\text{ген}}$ , нм	КПД <sup>0</sup> <sub>макс</sub> , %	$\Phi_{\text{фот}}$	$P_{90}$ , ( $P_{80}$ ) Дж/см <sup>3</sup>	W, МВт/см <sup>2</sup>
BODIPY 1	542(528)	0,8±0,08	560	74	$7 \cdot 10^{-5}$	500	21
BODIPY 2	538(522)	0,8±0,08	551	54-56	$3.9 \cdot 10^{-5}$	1800	26
PM 567	544(518)	1±0,1	558	70-71	$5.4 \cdot 10^{-5}$	570	22
$[Zn_2(I)_2]$	546(530)	0.65±0.07	561	7	$7 \cdot 10^{-5}$	(75)	15
$[Zn_2(II)_2]$	548(530)	0.9±0.09	559	8	$8 \cdot 10^{-5}$	(120)	24
$[Zn_2(III)_2]$	548(530)	0.9±0.09	558	11	$10^{-4}$	(67)	9
$[Zn_2(IV)_2]$	548(530)	0.75±0.08	561	11	$1.6 \cdot 10^{-4}$	(70)	8

Из приведенных результатов видно, что BODIPY 1 более эффективен, а BODIPY2 более фотостабилен по сравнению с коммерческим комплексом PM567. Генерационные характеристики биядерных комплексов цинка существенно ниже в сравнении с борфторидами, однако, они имеют более низкие пороги генерации. Обсуждается влияние интенсивности возбуждения на энергетические, спектральные и ресурсные характеристики комплексов.

1. Costela A., Garcia-Moreno I., Gomez C. et al // *Applied Phys. B*, 2003, **76**, 365-369.
2. Кузнецова Р.Т., Копылова Т.Н., Майер Г.В., Сикорская О.О., Ермолина Е.Г., Гусева Г.Б., Антина Л.А. // *Опт. и сп.* 2011, **110**, № 3, 467-474.

*При финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (госконтракты № 02.740.11.0253, №02.740.11.0444, №П1128).*

**КАРБОНИЛЬНЫЕ ПОЛИЭЛЕМЕНТНЫЕ КЛАСТЕРЫ С ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ПОЛЯРНОЙ ГРУППОЙ: СИНТЕЗ И КООРДИНАЦИЯ К КАТИОНАМ МЕТАЛЛОВ**

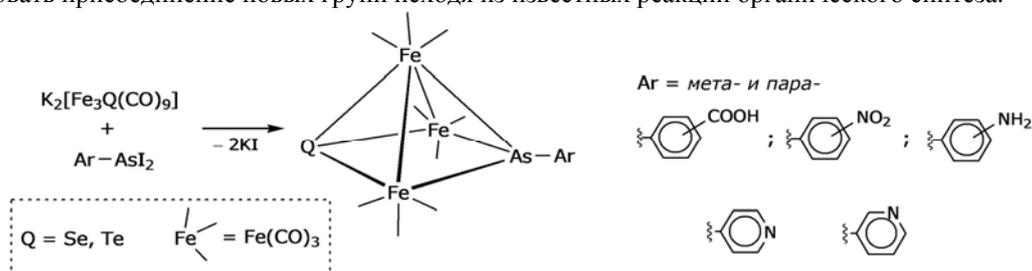
Н. А. Пушкаревский, И. Ю. Ильин, С. Н. Конченко

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

Карбонильные кластерные комплексы переходных металлов рассматриваются как предшественники различных материалов, функциональные свойства которых могут определяться наличием как отдельных кластерных частиц, так и продуктов их модификации [1]. Преимуществом таких кластерных комплексов является возможность объединения в одной молекуле атомов различных элементов, как переходных, так и непереходных, с точно заданным соотношением, определяемым строением кластерного ядра. При этом одной из проблем использования карбонильных кластеров для конструирования функциональных материалов является необходимость связывания неполярного кластерного фрагмента с материалом носителя или объединения кластерных фрагментов в кристаллическую структуру с заданным структурным мотивом [2].

Для получения возможности направленно влиять на агрегацию и связывание кластерных частиц мы предлагаем функционализировать кластер донорной полярной группой, которая будет определять химическое сродство кластерных частиц и их связывание в более крупные агрегаты, а также не будет конкурировать с карбонильными лигандами за координацию к металлам кластера. С этой целью в качестве модельных соединений были выбраны кластеры с остовом  $Fe_3Q(ER)$  (Q и E — элементы 16 и 15

групп соответственно), для которых ранее нами был изучен широкий спектр реакций модификации кластерного остова [3]. Для внедрения функциональной группы были разработаны пути синтеза кластеров  $[\text{Fe}_3\text{Q}(\text{AsR})(\text{CO})_9]$  исходя из  $\text{K}_2[\text{Fe}_3\text{Q}(\text{CO})_9]$  и  $\text{RAsI}_2$  (схема 1). Данный подход позволил получить функционализированные кластерные комплексы с высокими выходами (70–80 %) и планировать присоединение новых групп исходя из известных реакций органического синтеза.



Установлено, что природа функциональной группы влияет как на кристаллическую упаковку кластерных комплексов, так и на их поведение в растворах. Кластеры с группами  $\text{COOH}$  и  $\text{Py}$  способны образовывать комплексы с ионами металлов, при этом кластерное ядро остаётся неизменным, а функциональная группа участвует в образовании характерного для неё координационного узла (например, мостиковая координация карбоксилата). Обсуждается зависимость строения и свойств кластера от электронодонорных свойств заместителя и его расположения в кольце относительно кластерного фрагмента.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 10-03-00385-а.

[1] *Metal clusters in chemistry*; Eds. P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.

[2] С. Femonia, М. С. Iapaluccia, F. Kaswaldera, G. Longoni, S. Zacchinia, *Coord. Chem. Rev.*, 2006, 250, 1580.

[3] Н. А. Пушкаревский, Д. А. Баширов, С. Н. Конченко и др., *Коорд. Химия*, 2008, 34, 883 и ссылки в ней.

### ПРОИЗВОДНЫЕ КЛАСТЕРНЫХ АНИОНОВ БОРА С ПЕНДАНТНЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ ПОЛИДЕНТАТНЫЕ ЛИГАНДЫ

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

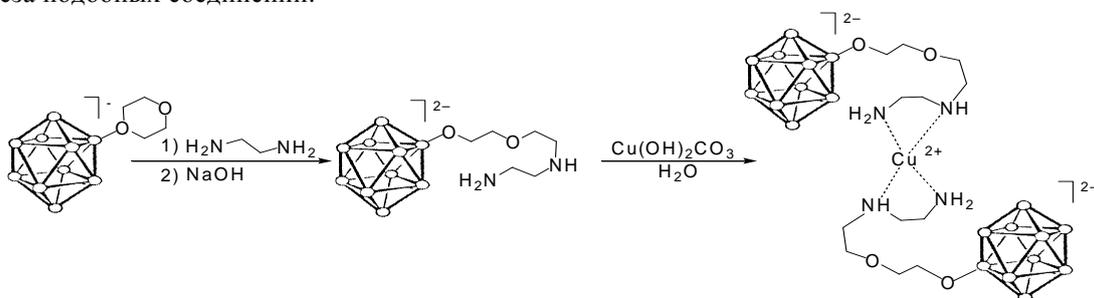
<sup>1</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

<sup>2</sup> Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия [cat1983@yandex.ru](mailto:cat1983@yandex.ru)

Раскрытие циклических заместителей в оксониевых производных кластерных анионов бора на сегодняшний день является одним из наиболее эффективных методов функционализации анионов  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$  [1-4]. Полученные соединения могут выступать в качестве эффективных лигандов за счет гетероатомов спейсерной цепи и пendants групп.

Нами было изучено взаимодействие аниона  $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{C}_4\text{H}_8^-$  с этилендиамином в среде этанола. В результате этой реакции происходит раскрытие циклического заместителя с присоединением азотсодержащей функциональной группы.

На основе полученного производного клозо-декаборатного аниона нами был синтезирован ряд комплексов с металлами  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ . На примере комплекса меди (II) показана общая схема синтеза подобных соединений:



Предположение о строении полученных комплексов сделано на основании анализа данных ИК-,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{11}\text{B}$  ЯМР-спектроскопии и элементного анализа.

В докладе будут обсуждаться возможность использования подобных полидентатных лигандов для получения новых типов комплексов гадолиния (III) - перспективных парамагнитных контрастных веществ для МРТ-диагностики.

Работа выполнена при поддержке РФФИ 11-03-00904 и 10-03-00397, грантов Президента МД 3876.2011.3 и НШ 3321.2010.3.

1. T. Peumann, Kiick K., D. Gabel. *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 5138.
2. I. V. Sivaev, A. A. Semioshkin, B. Brelloch, S. Sjoberg, V. I. Bregadze. *Polyhedron*, 2000, **19**, 627.
3. К.Ю. Жижин, В.Н. Мустяца, Е.А. Малинина, Е.Ю. Матвеев, Л.В. Гоева, И.Н. Полякова, Н.Т. Кузнецов. *Ж. неорг. хим.*, 2005, **50**, 2, 243-249.
4. Е.Ю. Матвеев, Г.А. Разгоняева, В.Н. Мустяца, Н.А. Вотинова, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов. *Изв. АН, Сер. хим.*, 2010, **3**, 544-547.

### СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИДЕНТАТНЫХ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА

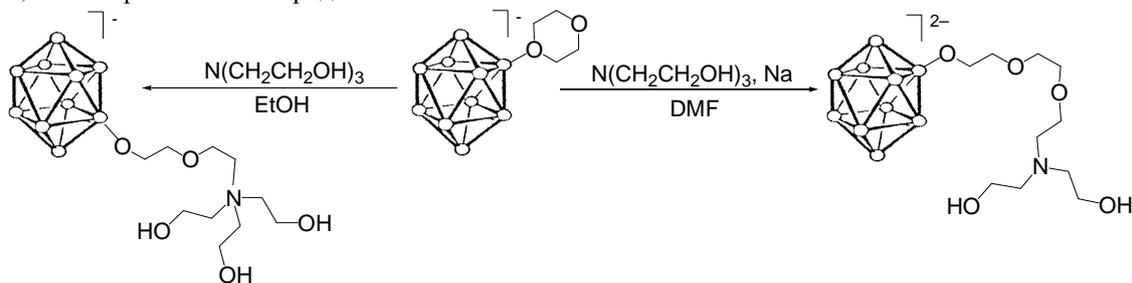
Акимов С.С.,<sup>1,2</sup> Матвеев Е.Ю.,<sup>1,2</sup> Бояринова Е.С.,<sup>2</sup> Вотинова Н.А.,<sup>1,2</sup> Жижин К.Ю.,<sup>1,2</sup> Кузнецов Н.Т.<sup>1,2</sup>  
<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, РАН, 11991, Россия, Москва, Ленинский пр-т, 31  
<sup>2</sup>Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, 119571, Россия, пр-т Вернадского, 86  
[f.bosini@gmail.com](mailto:f.bosini@gmail.com)

Производные клозо-декаборатного аниона представляют значительный интерес для создания на их основе соединений, перспективных для использования в лучевой терапии и диагностике онкологических заболеваний.

Известно, что оксониевые замещенные аниона  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  вступают в реакции с различными нуклеофилами с раскрытием циклического заместителя [1-3]. Данное направление модификации позволяет получать производные, перспективные в синтезе комплексных соединений лантаноидов.

Нами было изучено взаимодействие монозамещенного 1,4-диоксанового производного клозо-декаборатного аниона с многоатомными спиртами (этиленгликоль, глицерин) и аминспиртами (триэтаноламин).

Было показано, что в зависимости от условий возможно присоединение  $N(CH_2CH_2OH)_3$  как через атом азота, так и через атом кислорода:



Следует отметить, что разработанные нами методики являются удобными средствами конструирования лигандов с заданным числом и типом донорных атомов. Это позволит в дальнейшем создавать лигандное окружение вокруг иона конкретного металла с образованием комплексов с высокими константами устойчивости.

Комплексы лантаноидов с такими лигандами могут быть использованы для создания фармакологических препаратов, сочетающих фрагменты для осуществления бинарной и лучевой терапии ( $^{10}B$ -НЗТ злокачественных опухолей) и для контрастной МРТ-диагностики.

Работа выполнена при поддержке РФФИ 11-03-00904 и 10-03-00397, грантов Президента МД 3876.2011.3 и НШ 3321.2010.3.

1. I. V. Sivaev, A. A. Semioshkin, B. Brelloch, S. Sjoberg, V. I. Bregadze. *Polyhedron*, 2000, **19**, 627.
2. К.Ю. Жижин, В.Н. Мустяца, Е.А. Малинина, Е.Ю. Матвеев, Л.В. Гоева, И.Н. Полякова, Н.Т. Кузнецов. *Ж. неорг. хим.*, 2005, **50**, 2, 243-249.
3. Е.Ю. Матвеев, Г.А. Разгоняева, В.Н. Мустяца, Н.А. Вотинова, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов. *Изв. АН, Сер. хим.*, 2010, **3**, 544-547.

## ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА НАНОМАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО КАТОДНОГО ВНЕДРЕНИЯ ПРИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА РАСТВОРЫ СОЛЕЙ

Попова С.С., Щербинина О.Н., Лысенко Н.О.  
 Энгельсский технологический институт (филиал)  
 Саратовского государственного технического университета, Энгельс, Россия  
 provodimost@mail.ru, gruntic@mail.ru

Метод электрохимического внедрения металлов в твердые электроды обеспечивает создание материалов с элементами наноструктурирования, в которых формирование уникальных функциональных свойств происходит на нано- и на микроуровне. Задача наших исследований заключалась в установлении взаимосвязи между фазовыми превращениями и диффузионно-кинетическими характеристиками процесса катодного внедрения щелочноземельных металлов (кальция, бария) на пленочных матричных электродах Cu-Bi-Pb, изготовленных путем электрохимического внедрения висмута из водных растворов  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  до и после обработки их в магнитном поле (МП). После обработки исходных растворов  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  в МП плотность тока внедрения Bi в Cu возрастает в несколько раз, как и время состояния насыщения поверхности электрода восстанавливающимися атомами Bi, когда в твердом растворе  $\text{Bi}(\text{Cu})$  образуется интерметаллическое соединение  $\text{Bi}_x\text{Cu}$ . На всех этапах процесса зависимость плотности тока ( $i$ ) от потенциала ( $E_k$ ) имеет периодический (колебательный) характер. Необычным оказался и характер бестоковых хронопотенциограмм. После размыкания цепи потенциал не только сохранял высокое значение, но смещался в отрицательную сторону. Эффект усиливался по мере снижения концентрации раствора. Предполагается определяющее воздействие МП на структуру воды, состав сольватоккомплексов и их подвижность. Согласно представлениям о связи ориентационного эффекта молекул воды в адсорбированном слое с работой выхода электрона, после обработки раствора в МП смещается поверхностный потенциал воды  $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$  в отрицательную сторону вследствие внедрения Bi в металл электрода. Известно, что максимальное значение  $\chi_{\text{H}_2\text{O}(\text{Me})}$  при потенциале нулевого заряда составляет 0,4 В (скачок потенциала, связанный с ориентацией адсорбированных диполей воды  $\Delta\chi = -\chi_{\text{H}_2\text{O}(\text{Me})}$  при  $\epsilon = 0$ ). Полученные результаты согласуются с представлением о переходе наноструктуры с размерами в несколько десятков нанометров в нестабильное состояние. При размерах выше указанного критического кластеры и кластерные наноструктуры теряют магнитное упорядочение за счет магнитных фазовых переходов первого рода (скачком).

## ГИДРОГЕЛИ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ПО ДАННЫМ ЭПР И СПЕКТРОСКОПИИ ОТРАЖЕНИЯ

Михайлова А.В.<sup>1</sup>, Ефимов Н.Н.<sup>2</sup>, Минин В.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия  
 savvin@geokhi.ru

В настоящей работе разработаны методики концентрирования элементов (меди(II), свинца, ртути(I, II), ванадия(IV), марганца(II)) на твердой фазе-матрице. В качестве матрицы предложено использовать гидрогели, имеющие хорошие химико-аналитические характеристики: пластичность, прочность, термостойкость, химическая устойчивость [1]. Гидрогели – нанополимерные материалы на основе поли-электролитных гелей, сополимеров полиакриламида и акриловой кислоты. В сухом виде представляют собой твердые непрозрачные полимерные гранулы белого цвета. Гидрогели на 1 г массы поглощают и удерживают в набухшем состоянии около литра воды и растворенных в ней веществ. Установлено, что при испарении воды объем гидрогелей приближается к исходному и все вещества удерживаются в нем. Размер пор у такого сорбента в сухом виде очень низкий. Пористость обнаруживается только в момент набухания гидрогеля в воде и поры статистически распределены по всему объему сорбента. Такой тип молекулярной пористости называется скрытым. Сорбцию можно проводить двумя путями: с заранее иммобилизованными на матрицу органическими реагентами (для свинца и ртути) и в чистом гидрогеле (для меди, ванадия и марганца). Механизм концентрирования при взаимодействии гидрогеля нам представляется следующим. Набухая, гидрогель захватывает всю жидкость с растворенными в ней веществами аналогично кластерным системам в трехмерную полимерную сетку. При высушивании по мере испарения теряется вода и объем гидрогеля уменьшается до первоначального. Гидрогель, постепенно стекляясь, отвердевает и образует кристаллическую сетку в ближнем окружении внутри кластера и стекловидную на поверхности раздела фаз воздух-жидкость-гидрогель. Концентрирование

определяемых элементов происходит без отделения других компонентов пробы, что не влияет на результаты анализа методом ЭПР и спектроскопии отражения с применением селективных органических реагентов. Для ионов свинца предложен высокочувствительный реагент гексаоксициклоазохром (ГОЦАХ), для ртути – хорошо известный и широко применяющийся реагент дитизон. Такой способ позволяет проводить прецизионное и селективное определение методом спектроскопии диффузного отражения свинца при pH 2, а ртути(II) – при pH 1. Опробовано определение свинца в сточной воде, в вытяжках из почв, торфа и донных отложений; ртути(II) – в вытяжках из торфа и донных отложений. Для ионов меди, ванадия и марганца опробовано определение методом ЭПР-спектроскопии на спектрометре CMS 8400 фирмы "ADANI". Установлено, что сорбция гидрогелем этих элементов может происходить без дополнительного введения органических лигандов. В фазе гидрогеля получены характерные для этих металлов спектры ЭПР.

*Работа выполнена по Программе фундаментальных исследований РАН по Программе Президиума РАН №8.*

1. С.Б. Саввин, В.В. Минин, А.В. Михайлова, Н.Н. Ефимов. *Химическая технология*, 2011.

### **ФОРМЫ СУЩЕСТВОВАНИЯ ИОНОВ Cr (III) И Ni (II) В ПРИРОДНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ**

Дроздова Н.И., Свириденко В.Г., Хаданович А.В.

*Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, Гомель, Беларусь*  
[drozdova@gsu.by](mailto:drozdova@gsu.by)

В поверхностные воды соединения хрома и никеля попадают в результате выщелачивания из пород, разложения органических остатков, с техногенными выбросами и находятся в различных формах, соотношение между которыми зависит от состава вод, температуры, pH раствора [1]. В природных водах тяжелые металлы могут находиться в различных состояниях – в растворах, на взвесах, в форме коллоидов, что определяет их разную способность к миграции и доступность для водных организмов. Взвешенные формы представляют собой в основном сорбированные соединения хрома и никеля. Растворенные формы данных соединений представляют собой комплексные ионы с органическими и неорганическими лигандами [2].

Разностороннее токсичное действие соединений хрома на организм человека может проявляться поражением внутренних органов при потреблении с питьевой водой, а при купании в водоеме – воспалительными изменениями слизистых глаз, дерматитами и экземами. Повышенное содержание соединений никеля оказывает специфическое воздействие на эндотелий сосудов, в особенности мозга и надпочечников, где могут возникать множественные кровоизлияния. Это вынуждает предъявлять повышенные требования к их содержанию в питьевой воде и воде водоемов. Степень токсичности тяжелых металлов находится в прямой зависимости от прочности связывания их в комплексы.

На основании экспериментальных данных нами произведен расчет форм нахождения ионов хрома (III) и никеля в природных поверхностных водах реки Сож. В расчет включены неорганические комплексные формы с характерными для природных вод неорганическими лигандами. Основными химическими формами в растворе являются комплексы с неорганическими анионами (гидрокарбонаты, сульфаты, хлориды, фосфаты), аквазированные ионы, гидроксокомплексы. Полагают, что наиболее токсичны аквазированные катионы, малотоксичны прочные комплексы с неорганическими лигандами.

Для прогноза степени токсичности рассмотренных катионов тяжелых металлов произвели расчет относительного содержания их форм в природных водах. Установлено, что при значении pH 7,2 – 8,0 характерном для природных поверхностных вод, основными формами существования катионов хрома (III) являются  $Cr(OH)_3^0$ ,  $CrOH^{2+}$ ,  $Cr(OH)_2^+$ , относительное содержание которых соответственно составляет 60-64%; 18-21%; 17-18 %. Содержание аквазированных ионов хрома (III) составляет 0,03-0,04 %. Наименьшее содержание характерно для формы  $CrHPO_4^+$  - около  $3 \cdot 10^{-8}\%$ . Хлориды и сульфаты хрома представлены в следовых количествах.

Преобладающими формами ионов никеля являются гидрокарбонаты и сульфаты с относительным содержанием 10% и 0,1% соответственно. Доля аквазированных ионов составляет 0,6%. Гидроксоформы и хлориды никеля представлены незначительно.

1. Состояние природной среды Беларуси / НАН Беларуси, Министерство природных ресурсов и охраны окружающей среды. 2006. – Минск, 2007, 363с.

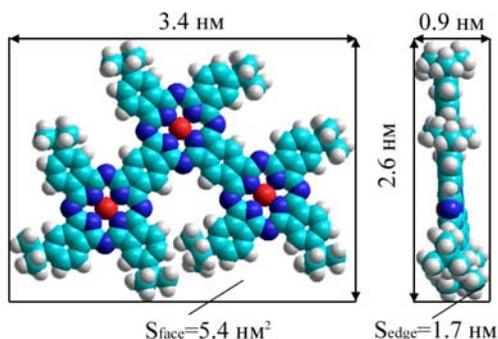
2. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды: справочные материалы/ под ред. Т.В Гусевой. – М.: Форум: ИНФА-М, 2007, 192 с.

## НАНОСТРУКТУРА ЛЕНГМЮРОВСКИХ СЛОЕВ ТРИМЕРА трет-БУТИЛФТАЛОЦИАНИНА КОБАЛЬТА

Цыба А.А.<sup>1</sup>, Фокин Д.С.<sup>1</sup>, Глибин А.С.<sup>1</sup>, Валькова Л.А.<sup>1</sup>, Койфман О.И.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>НИИ макрогетероциклов Ивановского государственного химико-технологического университета,  
Иваново, Россия

<sup>2</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
valkova@isuct.ru



Цель работы – исследование наноструктуры ленгмюровских слоев тримера трет-бутилфталоцианина кобальта ( $\text{Co}_3(\text{PctBu4})_3$ ) при различных начальных концентрациях.

Плавающие слои  $\text{Co}_3(\text{PctBu4})_3$  (синтез Боровкова Н.Ю.) формировали на установке KSV из раствора в пиридине при исходных степенях покрытия поверхности  $c_{\text{face}}=1.8, 3.6, 18, 36$  и  $72\%$  (соответствующие поверхностные концентрации составляют  $N_0 = 0.55, 1.1, 5.5, 11, 22$  мкмоль/м<sup>2</sup>). Время выдержки до начала сжатия слоя – 15 мин, скорость сжатия –  $4.8 \text{ см}^2/\text{мин}$ .

Структура плавающих слоев определена с помощью количественного метода анализа изотерм сжатия [1, 2]. Установлено, что во всем исследованном интервале начальных степеней покрытия в области малых давлений ( $\pi \leq 4.4 \text{ мН/м}$ )  $\text{Cu}_3(\text{PctBu4})_3$  формирует на поверхности воды стабильные монослоевые состояния. Монослои состоят из акваагрегатов диаметром от 3.6 до 13 нм, включающих от 1 до 65 молекул  $\text{Co}_3(\text{PctBu4})_3$ .

Показано, что в области малых  $c_{\text{face}}$  (1.8 – 3.6%) формируются face-on монослои (молекулы в наноагрегатах расположены вдоль поверхности воды). Агрегационное число  $n = 1$ , расстояние между агрегатами – от 1.6 до 3.0 нм. Такие монослои содержат значительное количество свободной (не включенной в акваагрегаты) воды ( $w_{\text{free-i}}$  от 14 до 23 нм<sup>2</sup> на молекулу) и обладают высокой сжимаемостью ( $B$  от 200 до 480 м/Н).

В области средних  $c_{\text{face}}$  (18 – 36%) формируются edge-on монослои. Минимальный угол наклона молекул в стеках ( $\psi$ ) составляет от 31° ( $\alpha$ -форма) до 73° ( $\alpha'$ -форма). Слои характеризуются малой сжимаемостью ( $B$  от 90 до 200 м/Н) и высокой плотностью. Число молекул в агрегатах – от 2 до 8, содержание свободной воды в слое – от 3.2 до 7.6 нм<sup>2</sup> на молекулу.

При самой большой из исследованных исходной степени покрытия поверхности ( $c_{\text{face}} = 72\%$ ) формирующийся монослой состоит из сухих edge-on наноагрегатов ( $\psi = 90^\circ$ ,  $\chi$ -форма).

Специфические характеристики такого слоя – малое содержание свободной воды ( $w_{\text{free-i}} \leq 2.0 \text{ нм}^2$  на молекулу) и самая высокая для данного соединения сжимаемость ( $B = 620 \text{ м/Н}$ ).

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы, Лот 3, 1.2.2 «Нанотехнологии и наноматериалы» (ГК №14.740.11.0268)

1. L. Valkova, L. Valli, S. Casilli et al. *Langmuir*, 2008, **24**, 4857–4864
2. L. Valkova, S. Zyablov, V. Erokhin, O. Koifman. *J. Porph. Phthal.*, 2010, **14**, 513 – 533.

## ПОЛУЧЕНИЕ РАСТВОРОВ АЛКОКСОАЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ ЦИРКОНИЯ [ $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_{4-x}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O})_x$ ] И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ МЕТОДОМ ВИСКОЗИМЕТРИИ

Симоненко Н.П.<sup>1</sup>, Симоненко Е.П.<sup>1,2</sup>, Севастьянов В.Г.<sup>1</sup>, Кузнецов Н.Т.<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия  
n\_simonenko@mail.ru

В настоящее время нанокристаллический оксид циркония является одним из наиболее востребованных веществ, используемых в качестве компонентов антиокислительных покрытий, матриц высокотемпературных керамоматричных композитов, носителей для катализаторов, пигментов. При синтезе нанокристаллических оксидов металлов методом золь-гель с использованием гидролитически активных растворов алкоксоацетилацетонатов целевых элементов [1-3] большое значение имеет стадия гелеобразования. Для предотвращения осаждения в системе, планирования процесса получения оксидной матрицы в объеме композиционного материала необходимо определять условия образования прозрачного геля.

Целью настоящей работы является синтез алкоксоацетилацетонатов циркония с различным соотношением лигандов  $[Zr(C_5H_7O_2)_{4-x}(C_5H_{11}O)_x]$  и исследование процессов гидролиза и гелеобразования методом ротационной вискозиметрии.

Синтез смешаннолигандных координационных соединений циркония осуществлялся путем деструктивного замещения ацетилацетонатных лигандов на алкоксо-фрагменты при термической обработке раствора  $[Zr(C_5H_7O_2)_4]$  при температуре  $\sim 130^\circ C$  в избытке изоамилового спирта. Контроль степени замещения хелатного лиганда на алкоксидный проводился спектрофотометрически в интервале 250-330 нм по уменьшению интенсивности полосы поглощения координированной  $C_5H_7O_2$ -группы. В ходе замещения отобраны пробы растворов комплексов с различным составом координационной сферы, которые использовались для исследования процессов гидролиза и гелеобразования.

Для изучения структурообразования применялся ротационный вискозиметр SMART L Fungilab; получены кривые изменения динамической вязкости в ходе процесса гидролиза и формирования связанно дисперсной системы в зависимости от времени для растворов алкоксоацетилацетонатов циркония с различной степенью замещения ацетилацетонатных лигандов на OR-группы.

1. Н.Т. Кузнецов, В.Г.Севастьянов, Е.П.Симоненко, Н.П.Симоненко, Н.А.Игнатов. Патент РФ № 2407705 от 27.12.2010.
2. В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, Н.Т. Кузнецов. *Ж. неорганической химии*, 2011, в печати.
3. В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, Н.Т. Кузнецов. *XXI Всероссийское Собрание по Температуроустойчивым функциональным покрытиям*, 26 - 28 апреля 2010 г., Санкт-Петербург, с. 57-58.

### ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СТРУКТУРУ ЛЕНГМЮРОВСКОГО СЛОЯ ТРИАЗАПОРФИРИНА МЕДИ

Глибин А.С.<sup>1</sup>, Валькова Л.А.<sup>1</sup>, Койфман О.И.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>НИИ макрогетероциклов Ивановского государственного химико-технологического университета, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
glibin@isuct.ru

Одним из факторов, определяющих структуру ленгмюровских слоев макрогетероциклических соединений, является растворитель, используемый для приготовления раствора, из которого формируется плавающий слой.

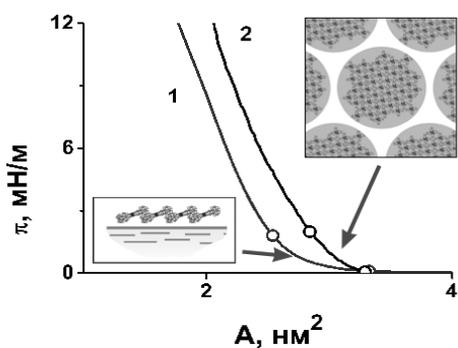


Рис. 1. Изотермы сжатия и схематическое представление фрагментов структуры ленгмюровских слоев  $CuThptBu_4$ , полученных из растворов в хлористом метиле (1) и бензоле (2) при  $c_{face} = 30\%$ . Точками показаны границы стабильных

слоев. В работе выполнен сравнительный анализ структуры плавающих слоев тетра-*трет*-бутилтетрабензотриазпорфирина меди ( $CuThptBu_4$ , синтез Боровкова Н.Ю.), сформированных из растворов в бензоле и хлористом метиле ( $C = 625$  мкмоль/л). Слои формировали на установке Юссе-Loebel (Англия) при начальной степени покрытия поверхности  $c_{face} = 30\%$ . Структуру определяли с помощью количественного метода анализа изотерм [1]. Установлено, что в слое  $CuThptBu_4$ , полученном из раствора бензоле, преобладают межмолекулярные взаимодействия АП-вода, что приводит к формированию (в области малых поверхностных давлений  $\pi < 2.0$  мН/м) face-on монослоя (молекулы в наноагрегатах расположены вдоль поверхности воды, Рис.1, изотерма 2). В аналогичных условиях в слое, полученном из раствора  $CuThptBu_4$  в хлористом метиле баланс межмолекулярных взаимодействий сдвигается в сторону АП-АП – формируется edge-on монослой. Минимальный угол наклона молекул в стеках составляет  $20^\circ$  ( $\tau$ -форма, Рис.1, изотерма 1). В обоих случаях стабильные монослои формируются в близких интервалах текущих

степеней покрытия поверхности – 67-77% и 66-87%, соответственно. Наноагрегаты диаметром 12-13 нм содержат по 46 молекул. Сжимаемость слоя, сформированного из раствора в бензоле ( $B = 71$  мН) и содержание свободной воды на молекулу в слое ( $w_{free-i} = 0.4$  нм<sup>2</sup>) в 2 раза, а расстояние между границами агрегатов ( $d_i = 0.9$  нм) в 1.9 раза меньше соответствующих характеристик монослоя, полученного из раствора в хлористом метиле. Таким образом, показано, что поведение макрогетероциклических соединений на поверхности воды определяется комплексом взаимодействий: соединение – растворитель – вода.

Для тетрабензотриазпорфирина меди использование хлористого метилена способствует формированию наноагрегатов с боковым расположением молекул. Для получения же жесткого и плотного монослоя данного соединения с наноагрегатами максимально открытой (face-on) структуры нужно использовать ароматический растворитель.

*Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы, Лот 3, 1.2.2 «Нанотехнологии и наноматериалы» (ГК №14.740.11.0268)*

1. L. Valkova, S. Zyablov, V. Erokhin, O. Koifman. *J. Porph. Phthal.*, 2010, **14**, 513 – 533.

## ОБРАЗОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ НАНОСЛОЕВ В МЕТАЛЛУРГИИ ИЗ ЛЕТУЧИХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Герасимчук А.И., Медведев А.М., Железнова Л.И., Мазуренко Е.А., Врочинский С.Л.,  
Институт загальної та неорганічної хімії НАН України, 03680, Київ –142, Палладіна 32/34

Наноразмерные покрытия придают материалам и изделиям новые полезные свойства, благодаря которым расширяются области их применения. Наиболее эффективным и регулируемым способом нанесения таких покрытий является химическое осаждение из газовой фазы (CVD). В качестве прекурсоров в CVD часто используют летучие координационные соединения металлов.  $\beta$ - Дикетонатные комплексы являются одними из таких соединений, что удачно сочетают в себе весь комплекс свойств, необходимых для промышленного проведения CVD метода в разных вариантах. На базе полученных нами данных по исследованию термодинамики процессов перехода в паровую фазу и механизма термической диссоциации и кинетики процессов разложения  $\beta$ -дикетонатов металлов разработаны технологические схемы применения этих соединений в металлургии.

В порошковой металлургии использование летучих компонентов позволит создать уникальные по составу композиции, в обычных условиях трудно реализуемые – градиентные материалы с изменяющимися свойствами по толщине изделия, например, сверхтвёрдый сплав на поверхности и мягкое (вязкое) ядро, причем не с дискретным (покрытие) изменением, а монотонно изменяющимся фазовым составом. Были опробованы в порошковой металлургии при плакировании порошков. –  $\beta$ -дикетонаты алюминия и хрома. Добавление этих комплексов в шихту позволяет организовать безреакторную схему CVD на поверхности порошков в качестве субстрата и получить прогнозируемые уникальные результаты без применения пластификаторов.

Вторым способом применения нано- слоёв в улучшении свойств материалов является создание защитных технологических слоёв, предохраняющих поверхностный слой зёрен от разрушения при термообработке. Способ зарекомендовал себя в промышленном производстве. Третий, предлагаемый нами путь использования координационных соединений металлов в нанометаллургии – армирование путем осаждения из газовой фазы наноструктур в межзёренном пространстве. (См рис.)

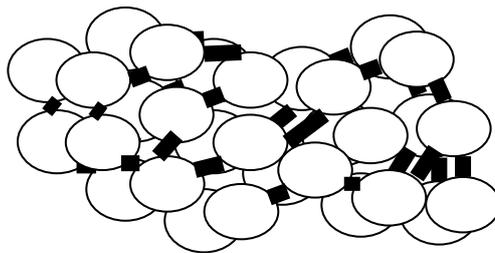


Рис. Пространственная структура наноармированных зёрен

Таким образом, внутрикомплексные соединения металлов могут выступать как источник легирующих и наноармирующих составляющих металлургических процессов.

## НОВЫЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ КРАУНСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ 2-СТИРИЛФЕНАНТРОЛИНА

Гулакова Е.Н.<sup>1</sup>, Колосова О.Ю.<sup>1</sup>, Шепель Н.Э.<sup>1</sup>, Федоров Ю.В.<sup>1</sup>, Йонушаускас Г.<sup>2</sup>, Федорова О.А.<sup>1</sup>

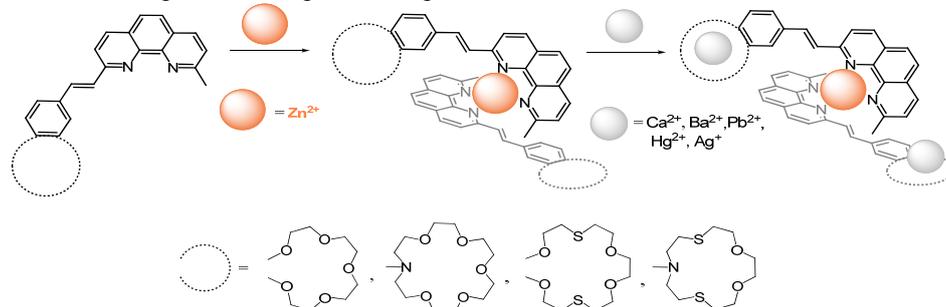
<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Россия

<sup>2</sup>Государственный университет Флориды, США (Florida State University, USA)

gulakova@ineos.ac.ru

Наличие неподеленных электронных пар на атомах азота фенантролина обуславливает способность данного полиидентантного лиганда образовывать хелатные комплексы с рядом катионов металлов, таких как  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ru}^{2+}$  и др. Разработка соединений для измерения распределения и концентрации биологически важных ионов металлов, например цинка, представляет особый интерес для

сенсорной технологии. Результаты исследований методами ЯМР, УФ- и времязрешенной спектроскопии продемонстрировали способность краунсодержащих стирилфенантролинов (КСФ) к взаимодействию с катионами металлов по краун-эфирному фрагменту и по гетероциклическому остатку. Показано, что с использованием двух координационных центров лигандов можно добиться образования супрамолекулярных ансамблей различной структуры. Связывание металла с различными координационными центрами КСФ приводит к различным оптическим откликам.



Значительные изменения при образовании лигандами комплексов с катионами металлов наблюдались и в спектрах флуоресценции. Так, самоорганизация лигандов в димерные комплексы типа «клетка» в присутствии  $Zn^{2+}$  сопровождается значительным тушением флуоресценции. При внесении в раствор димерных цинковых комплексов бензокраунсодержащих лигандов  $Rb^{2+}$  или  $Ca^{2+}$  наблюдался эффект разгорания флуоресценции, т.е. применяя подход «металлокомплексы в качестве лигандов», продемонстрирована возможность их использования в качестве флуоресцентных сенсоров на соответствующие катионы металлов. При исследовании КСФ в пластифицированных ПВХ пленках обнаружен ярко выраженный флуоресцентный отклик на присутствие катионов металлов, зависящий от природы катионов. Это однозначно свидетельствует о возможности использования полученных пластифицированных поливинилхлоридных сенсорных мембран для модифицирования оптоволоконных сенсорных устройств.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 09-03-93116 и № 10-03-93106) и Государственных контрактов Министерства образования и науки РФ (№ 02.740.11.5221, № 16.740.11.0446).*

### МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ ПОРФИРИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Королев Д. В., Королев В. В., Ломова Т. Н., Можжухина Е. Г., Захаров А. Г.  
 Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
 dvk@isc-ras.ru

Микрокалориметрическим методом в температурном диапазоне 278 – 318 К и в магнитных полях 0 - 1 Тл определены магнитокалорический эффект (МКЭ) и теплоемкость в процессе намагничивания комплексов (ацетато)(5,10,15,20-тетрафенилпорфинато)гадолиния(III) (AcO)GdTPP, (5,10,15,20-тетрафенилпорфинато)-хлорогадолиния(III) (Cl)GdTPP, (5,10,15,20-тетрафенилпорфинато)-хлоротулия(III) (Cl)TmTPP, (5,10,15,20-тетрафенилпорфинато)-хлороевропия(III) (Cl)EuTPP в виде водных суспензий. МКЭ для всех комплексов положительный - при включении магнитного поля в адиабатических условиях происходит повышение температуры суспензии комплекса. Установлено, что для всех изученных комплексов МКЭ с ростом индукции магнитного поля возрастает при всех температурах, а с ростом температуры уменьшается при всех магнитных полях. При замене хлоридного лиганда на ацетатный в составе (X)GdTPP МКЭ и его зависимость от температуры значительно повышаются. В случае (Cl)GdTPP МКЭ практически не зависит от температуры.

Приведён анализ связи магнитотепловых свойств со структурой комплексов. При температурах 275 – 300 К величины МКЭ уменьшаются в ряду  $Eu > Gd > Tm$ . Обоснован вывод, что причиной изменения магнитотепловых свойств при замене аксиального лиганда в комплексах гадолиния и в комплексах лантанидов с несимметрично заполненной  $f$ -оболочкой соответственно являются непланарная геометрия координационного узла и специфика электронных свойств центрального иона.

Теплоемкость комплексов с ростом температуры несколько увеличивается, у (AcO)GdTPP – более заметно. Магнитная составляющая теплоемкости проявляется только у (AcO)GdTPP при температурах выше 298К, что, вероятно, связано с температурным изменением кристаллической решетки комплекса и влиянием на это изменение магнитных свойств иона гадолиния.

**REMEDIAL INFLUENCE OF COMPLEX COMPOUNDS OF 3d-METALS  
ON IMMUNOLOGICAL CHARACTERISTICS IN THE PROCESS OF CARCINOGENESIS**

Konkina I.G.<sup>1</sup>, Knyazeva O.A.<sup>2</sup>, Murinov Yu.I<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Organic Chemistry, Ufa, Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Russia*

<sup>2</sup>*Bashkir State Medical University of Russian Public Health, Russia.*

[irkonk@anrb.ru](mailto:irkonk@anrb.ru)

At present, there has been accumulated extensive experimental and clinical experience giving evidence on lowering immunocompetent cells activity during the process of tumour development and after surgery or a course of chemotherapy [1]. Increased efficiency of the existing treatment methods can be achieved by complementing it with medicines increasing antitumour resistance at the expense of influence on the immune system of the organism. For this purpose, alongside with classical treatment methods (surgery, chemotherapy, radiation therapy) cancer specialists use modifiers of biological reactions, or agents influencing both tumour cells and different regulation systems of the organism. In this respect complexes of a number of metals which have been found to produce both immunomodulating and cytotoxic effect are of certain interest [2-4]. The biological activity of a metal can significantly change depending on the molekuls which was used as ligands. In particular, immunogenesis stimulation is characteristic for pyrimidines and the class of sugars. We have studied compounds of a number of bivalent 3d-elements in various ligand environment: using gluconic acid, uracil derivatives, polyamines.

Earlier there was shown the cytotoxic influence of synthesized compounds on tumour cell cultures in vitro as well as on the increase of longevity animals (mice of line BALB/c) inoculated with tumour. The synthesized complexes also produced immunomodulating effect (stimulation of IgG level), revealed by experiments "in vivo" on the model of immunodeficiency (mice).

It was further shown that there is a modulating effect of these compounds on the index of humoral immunity – the level of conformational form of C3 component of the complement– C3(H<sub>2</sub>O). This index correlates with the level of tumour marker CA-125 [4].

The determination of the C3(H<sub>2</sub>O) level was carried out by the method of ELISA using specific mouse monoclonal antibodies (MCAB) H11C3 and G10 in the process of incubation of venous blood serum with patients suffering from some diseases: breast cancer of stages I-IIA, diffuse and nodular mastopathy, fibrous adenoma, Hodgkin's (lymphogranulomatosis) and non-Hodgkin's (lymphosarcoma) lymphomes as compared to healthy donors. In all cases there has been noted a remedial effect of the compounds studied.

1. E.N. Amosova. *Diss. full. dokt. Biol. Sci.*, 2007, Tomsk (Russian)
2. Kishu Tripathi . *Asian J. Research Chem.* 2009, 2(1), 14-19.
3. A.V. Kudrin, O.A Gromova. *Microelements of Immunology & Onkology*. M.: GEOTAR -Media, 2007, 544 p. (Russian)
4. I.G. Konkina S.P. Ivanov, O.A.Knyazeva, Yu.I. Murinov. *Khim. Pharm. Zh.* 2002..36, 18-21(Russian)
5. O.A.Knyazeva, D.D. Sakaeva, F.Ch. Kamilov, V.A. Vachitov. *Voprosy onkology*, 2007, 46, 696-698 (Russian)

**ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НА НЕЙТРАЛИЗАЦИЮ ОТРАБОТАННЫХ  
РАСТВОРОВ ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ**

Лобанова Л.Л., Хранилов Ю.П.

*Вятский государственный университет, Киров, Россия*

[vgu\\_tep@mail.ru](mailto:vgu_tep@mail.ru)

Сброс слабокислых растворов химического никелирования (РХН) на очистные сооружения обусловлен накоплением в них фосфата натрия в концентрации до 200 г/л.

Потери никеля с отработанными растворами химического никелирования (ОРХН) составляют около 28 % от количества никеля, идущего на покрытие деталей, и более чем в 5 раз превышают потери Ni с промывными водами. Обычно поддержание pH осуществляется подачей аммиака, что приводит к накоплению в РХН аммонийного азота и связыванию Ni<sup>2+</sup> в прочные аммиачные комплексы. Это затрудняет осаждение Ni щелочными реагентами при обычных значениях pH реагентной очистки (8,5-9,5).

В соответствии с [1], общая активность никеля в растворе  $[Ni^{2+}]_{общ}$  складывается из активности простых ионов  $Ni^{2+}$ , определяемой из произведения растворимости гидроксида никеля и зависящей от pH; активности никеля в виде гидроксокомплексов с константой устойчивости  $K_n$ ; активности никеля в виде аммиачных комплексов с константой устойчивости  $K_m$ .

$$[Ni^{2+}]_{общ} = [Ni^{2+}] \cdot \left( 1 + \sum_{m=1}^m K_m [OH^-]^m + \sum_{n=1}^n K_n [NH_3]^n \right)$$

Расчет ионных равновесий в системе  $Ni^{2+}-NH_4^+-NH_3-OH^-$  с учетом диапазона реальных концентраций  $NH_4^+$  в ОРХН (0,32 - 1,13 моль/л) показал необходимость доведения pH при нейтрализации до значений 12,5 – 13 (рис.), что соответствует опытам с отработанными производственными РХН.

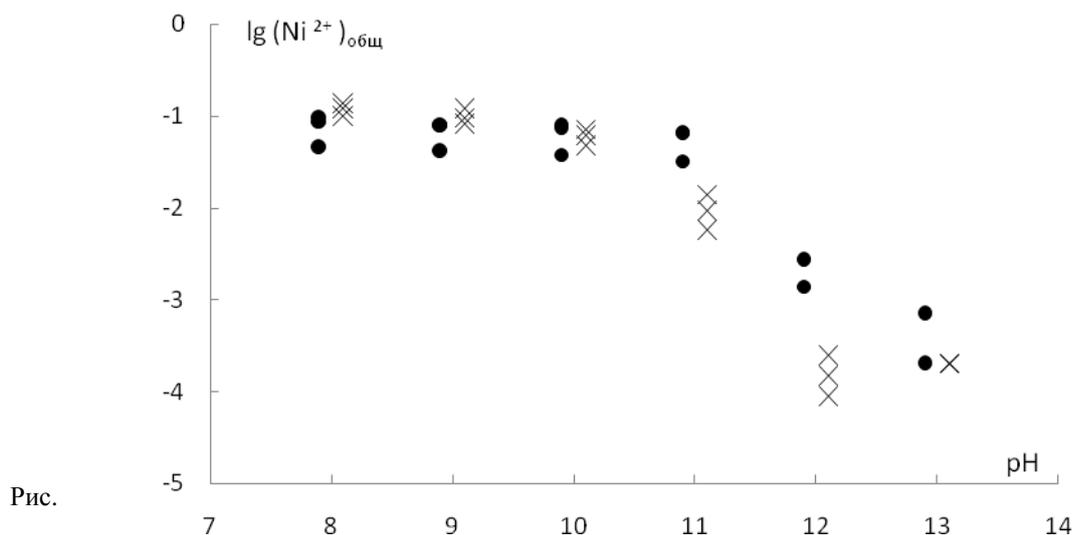


Рис.

Расчетные (×) значения растворимости никеля и результаты анализов (●) отработанных РХН в процессе их нейтрализации раствором NaOH.

1. Дж.Н. Батлер. *Ионные равновесия*. – Л.: Химия, 1973. – 448 с.

### НОВЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ТЕРБИЯ (III) С ФОСФОРИЛФЕНОЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ.

Шуваев С.В.<sup>1</sup>, Ващенко А.А.<sup>2</sup>, Лепнев Л.С.<sup>2</sup>, Баулин В.Е.<sup>3,4</sup>, Котова О.В.<sup>1</sup>, Кузьмина Н.П.,<sup>1</sup> Цивадзе А.Ю.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия

<sup>2</sup>Физический институт им. П.Н.Лебедева Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт физиологически активных веществ Российской академии наук, Черноголовка, Московская область, Россия

<sup>4</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина Российской академии наук, Москва, Россия  
[sergeyshuvaev@gmail.com](mailto:sergeyshuvaev@gmail.com)

Комплексные соединения (КС) редкоземельных элементов (РЗЭ) рассматриваются в качестве перспективных люминесцентных материалов благодаря высокому квантовому выходу люминесценции и высокой монохроматичности излучения. Поэтому поиск электролюминесцентных материалов на основе КС РЗЭ остается актуальной задачей.

Настоящая работа посвящена получению КС тербия (III) с фосфорилфенольными лигандами – ди(*n*-толил)(*o*-гидроксифенил)фосфин оксид (HL<sup>1</sup>) и ди(фенил)(*o*-гидрокси,*n*-этилфенил)фосфин оксид (HL<sup>2</sup>) и исследованию их люминесцентных свойств.

Новые КС РЗЭ синтезировали через стадию образования калиевых солей лигандов. Лиганды HL депротонировали под действием KOH в среде метанола. образование KL<sup>1</sup> и KL<sup>2</sup> было доказано методами C,H,N-анализа, <sup>1</sup>H и <sup>31</sup>P ЯМР-спектроскопии. При взаимодействии калиевых солей лигандов с гидратированным нитратом тербия были выделены кристаллогидраты Tb(L<sup>1</sup>)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O и Tb(L<sup>2</sup>)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O. Безводные комплексы Tb(L<sup>1</sup>)<sub>3</sub> и Tb(L<sup>2</sup>)<sub>3</sub> были получены в результате термообработки гидратов при 60<sup>0</sup> С в вакууме (10<sup>-2</sup> Торр). Полученные соединения были идентифицированы методами C,H,N- и термического анализа, ИК, ЯМР и MALDI-спектроскопии. Для исследования фотофизических свойств были измерены спектры люминесценции (свидетельствующие об эффективном переносе лиганд-металл), времена жизни

возбужденного состояния  $Tb(L^1)_3$  и  $Tb(L^2)_3$  (около 1 мс), были оценены энергии триплетных уровней лигандов (около  $23000\text{ см}^{-1}$ ). Возможности практического применения новых люминесцентных фосфорилфенольных комплексов тербия продемонстрированы в опытных образцах органических светодиодов (OLED) со структурой  $ITO/\alpha\text{-NPD}/Tb(L)_3/Ca\text{-Al}$ . Для получения тонких пленок комплексов  $Tb(L^1)_3$  и  $Tb(L^2)_3$   $Tb(L^1)_3$  и  $Tb(L^2)_3$  использован метод осаждения из газовой фазы (толщина активного слоя 60 нм).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 09-03-00850).

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГИДРОКСИАПАТИТА КАЛЬЦИЯ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПРИ СОВМЕСТНОМ ОСАЖДЕНИИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Захаров Н.А. \*, Сенцов М.Ю. \*, Ежова Ж.А. \*, Коваль Е.М. \*, Калинин В.Т. \*\*

\* *Институт общей и неорганической химии РАН, г. Москва, РФ*

\*\* *ИХТРЭМС РАН, г. Анапты, РФ*

*zakharov@igic.ras.ru*

Определение характера взаимодействия биосовместимых препаратов, прежде всего гидроксиапатита кальция  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  (ГА), являющегося неорганической компонентой костной ткани, и наноразмерных углеродных нанотрубок (УНТ) представляет значительный научный интерес как с точки зрения выяснения влияния УНТ на процессы биоминерализации в ходе остеогенеза, так и в целях костного инжиниринга, например, при определении возможностей армирования керамики на основе ГА введением в нее УНТ.

Предпринятый подход включал следующие основные стадии исследований:

- моделирование в биомиметических условиях образования ГА с кристаллографическими и морфологическими характеристиками, аналогичными нативному апатиту, при взаимодействии в водных растворах солей кальция и фосфора (система  $Ca(OH)_2\text{-}H_3PO_4\text{-}H_2O$  ( $37^\circ\text{C}$ ));
- оценку влияния примеси - контаминанта (УНТ) на характер взаимодействия солей кальция и фосфора в симулирующих процессы остеогенеза условиях в системе  $Ca(OH)_2\text{-}H_3PO_4\text{-}H_2O\text{-}УНТ$  ( $37^\circ\text{C}$ ) и определение влияния количества входящих в состав образующихся биокомпозиатов УНТ на характеристики (кристаллографические, морфологические) ГА композиционных материалов ГА/УНТ;
- определение характеристик биосовместимости образующихся наноразмерных композиционных материалов ГА/УНТ с использованием метода оценки их растворимости в водной среде и симулирующих растворах;
- физико-химический анализ окончательных и промежуточных продуктов синтеза на основе использования методов химического анализа, рентгенофазового анализа, колебательной спектроскопии, термического (ДТА, ДТГ) анализа, ЭСХА, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, дифракции электронов;
- анализ набора полученных фактологических данных для выявления фундаментальных взаимосвязей состав – условия синтеза – структура – дисперсность – свойства, характеризующих взаимодействие биогенных препаратов (ГА) с УНТ в условиях биоминерализации.

Полученные результаты позволяют

- объективно констатировать образование в ходе биомиметического синтеза ГА, сходного (по морфологическим и кристаллографическим характеристикам) с апатитом нативных тканей;
- сделать вывод об образовании в ходе синтеза однородных наноразмерных композиционных материалов ГА/УНТ с брутто-формулой  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \cdot xC \cdot yH_2O$  (x, y - коэффициенты, характеризующие содержание в композите УНТ и сорбированных молекул  $H_2O$ , соответственно);
- симулировать процессы биоминерализации в ходе остеогенеза в присутствии постороннего агента (УНТ) и установить влияние концентрации УНТ на характеристики (морфологические и кристаллографические) биогенного ГА и растворимость нанокомпозиатов ГА/УНТ.

### ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ ГИДРОКСИАПАТИТ КАЛЬЦИЯ/ПОЛИСАХАРИД: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ

Захаров Н.А. \*, Сенцов М.Ю. \*, Ежова Ж.А. \*, Коваль Е.М. \*, Калинин В.Т. \*\*

\* *Институт общей и неорганической химии РАН, г. Москва, РФ*

\*\* *ИХТРЭМС РАН, г. Анапты, РФ*

*zakharov@igic.ras.ru*

Актуальной задачей костного инжиниринга является создание эффективных биосовместимых имплантационных материалов и препаратов, обладающих

- высокими остеоиндуктивностью, остеокондуктивностью;
- отсутствием вредных продуктов, образующихся в ходе их биодеградации;
- достаточно простой и конкурентоспособной технологией получения;
- способностью сохранять свои физико-химические и медико-биологические характеристики в ходе проведения процессов стерилизации и хранения.

Композиционные материалы (КМ) на основе гидроксиапатита кальция ( $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , ГА) и протеина коллагена ГА/коллаген, моделирующие состав нативной костной ткани, не свободны от ряда недостатков,

связанных, прежде всего, с тем, что их органическая компонента (коллаген) может передавать отрицательную генетическую информацию реципиенту. Поэтому определенные перспективы при создании КМ для имплантатов связывают с использованием биоконпозитов на основе ГА и полисахаридов природного происхождения. К числу наиболее перспективных природных полисахаридов относятся биосовместимые продукты переработки морских животных и растений и производные целлюлозы.

Сообщается о создании методов получения органоминеральных биоконпозитов на основе нанокристаллического ГА и природных биополимеров – полисахаридов: митилцеллюлозы (МЦ) и хитозана (ХИТ). КМ ГА/МЦ, ГА/ХИТ были получены в ходе совместного осаждения из водных растворов ГА и полисахаридов (МЦ и ХИТ, соответственно) в биомиметических условиях. Промежуточные и конечные продукты синтеза идентифицированы методами физико-химического анализа (химический анализ, РФА, ИКС, ДТА, ДТГ, ЭСХА, СЭМ, ПЭМ, ДЭ).

Образующиеся в ходе синтеза КМ включают в свой состав нанокристаллический ГА с кристаллографическими и морфологическими характеристиками, аналогичными характеристикам апатита нативной костной ткани. Нанокристаллы ГА КМ обладают стержневидным габитусом с длиной и шириной, находящимися в пределах 40-35 и 20-18 нм, соответственно. Взаимодействие нанокристаллического ГА с активными центрами молекул полисахарида приводит к образованию глобулярных агломератов, формирующих макроструктуру КМ.

После высушивания на воздухе КМ ГА/КМ, ГА/ХИТ обладают механическими характеристиками, аналогичными характеристикам спеченной керамики. Термические характеристики таких КМ близки к характеристикам нативной кости.

Результаты исследования характеристик биосовместимости синтезированных биоконпозитов ГА/КМ, ГА/ХАТ методами физико-химического анализа (растворение в воде и биомиметических растворителях) свидетельствуют о значительном росте растворимости КМ по сравнению с индивидуальным ГА.

Экспериментальные исследования медико-биологических характеристик полученных материалов *in vivo* (пероральное и подкожное введение препаратов на основе КМ лабораторным мышам) свидетельствуют о биосовместимости синтезированных КМ.

#### ЛАНТАНИДСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ПЕРСПЕКТИВНЫМИ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫМИ И ФОТОХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Калиновская И.В.<sup>1</sup>, Задорожная А.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия

<sup>2</sup>Владивостокский государственный медицинский университет, Владивосток, Россия

[kalinovskaya@ich.dvo.ru](mailto:kalinovskaya@ich.dvo.ru)

В последнее время актуальной проблемой является получение и исследование фотохимических свойств легированных координационными соединениями лантаноидов полимерных материалов в связи с возможностью применения их в сельском хозяйстве и медицине.

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

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

Полученные полимерные композиции на основе соединений  $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot n\text{D} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  и АНТ люминесцируют красным цветом. Спектральные характеристики полимеров, активированных карбоксилатами европия и антралиловой кислотой, представляют собой суперпозицию линий люминесценции составляющих соединений. Спектры люминесценции полимерных композиций состоят из широкой полосы с максимумом 430 нм и отдельных полос магнитнодипольного  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  и электродипольного  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  переходов  $\text{Eu}(\text{III})$  с максимумом 595 и 615 нм соответственно.

Обнаружено фотоиндуцированное разгорание люминесценции как иона европия (III), так и антралиловой кислоты в полученных композициях. На основании данных ЭПР - спектроскопии установлено, что разгорание интенсивности люминесценции иона европия (III) симбатно увеличению содержания анион-радикала 2,2'-дипиридила и 1,10-фенантролина. Анализ спектров возбуждения люминесценции полимерных композиций свидетельствует об эффективной сенсбилизации люминесценции антралиловой кислоты молекулами 1,10-фенантролина. Проведенное сравнительное исследование полимерных материалов выявило высокие эксплуатационные свойства (высокую интенсивность люминесценции, фотостабильность) полиэтилена на основе соединений европия с азотсодержащими нейтральными лигандами (1,10-фенантролином и 2,2'-дипиридилом) и антралиловой кислоты.

## ПОЛУЧЕНИЕ СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ РЗЭ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ РАСТВОРА

Лавренов И.В., Нездойминога Д.А., Григорьев А.Н., Кузьмина Н.П.  
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия  
[grigoriev@inorg.chem.msu.ru](mailto:grigoriev@inorg.chem.msu.ru)

Смешанные оксиды состава  $\text{LnLn}'\text{O}_3$  ( $\text{Ln}$ ,  $\text{Ln}'$  – ионы редкоземельных элементов, РЗЭ) со структурой перовскита рассматриваются как перспективные кандидаты в материалы с высокими значениями константы диэлектрической проницаемости (*high-k materials*). Наиболее известным является смешанный оксид  $\text{LaLuO}_3$ , который обладает большим значением  $k$  (25-30), большой шириной запрещенной зоны и остается аморфным до  $1000^\circ\text{C}$  [1]. Эпитаксиальные пленки  $\text{LaLuO}_3$  (структура перовскита) проявляют еще более высокое значение  $k$  (~ 40) [2]. Синтез новых соединений  $\text{LnLn}'\text{O}_3$  со структурой перовскита, содержащих и другие элементы ряда РЗЭ, осложнен термодинамической нестабильностью предполагаемых фаз. Их стабильность определяется фактором толерантности Гольдшмидта  $t$ , выражающимся через радиусы катионов; структура перовскита существует при  $t > 0,786$  [1].

В задачи данной работы входит изучение возможности формирования тонких эпитаксиальных пленок  $\text{LnLn}'\text{O}_3$  методом химического осаждения из раствора (CSD). Этот метод обладает рядом преимуществ, к которым относятся “мягкие” условия нанесения пленок и образования фазы, простота технического оформления и высокий уровень контроля стехиометрии образующихся пленок. Для получения эпитаксиальных пленок термодинамически неустойчивых смешанных оксидов РЗЭ со структурой перовскита использован эффект эпитаксиальной стабилизации, заключающийся в стабилизации неустойчивых фаз на подложках с когерентной структурой и близкими кристаллографическими параметрами. В качестве прекурсоров выбраны пропионаты РЗЭ, что обусловлено их низкой температурой разложения до оксидов ( $600 - 700^\circ\text{C}$ ), высокой растворимостью, стабильностью их растворов, а также высоким содержанием металла. Для модифицирования свойств растворов пропионатов РЗЭ применен прием разнолигандного комплексообразования с нейтральными O,N-донорными лигандами.

Методами термического анализа и рентгеновской дифракции исследованы процессы термического разложения индивидуальных пропионатов РЗЭ, их разнолигандных комплексов, а также гетерометаллических прекурсоров на их основе. Выявлена зависимость температуры фазообразования от природы прекурсоров. Пленки из растворов Ln,Ln'-гетерометаллических прекурсоров ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}; \text{Ln}' = \text{Yb}, \text{Lu}$ ) осаждали методом центрифугирования (*spin-coating*) с последующим отжигом при различных условиях. Полученные пленки охарактеризованы методами тонкопленочной рентгеновской дифракции и рефлектометрии.

1.M. Bharathy et al.. *Solid State Sciences*, 2009, **11**, 651 – 654.

2.J. Schubert et al.. *J. Appl. Phys.*, 2008, **A 90**, 577 – 579.

## ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ МЕДИ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМ ХЕЛАТНЫМ СОРБЕНТОМ

Шарипов Х.Т., Сафаров Ё. Т., Пардаев О. Т., Даминова Ш.Ш.  
Ташкентский химико-технологический институт, г.Ташкент, Узбекистан  
[sharkhas@yandex.ru](mailto:sharkhas@yandex.ru)

Хелатные сорбенты с различными функционально-аналитическими группировками представляют интерес при решении таких сложных задач, как избирательное концентрирование микрограммовых количеств и разделение близких по свойствам элементов. Полимерные сорбенты, содержащие тиофосфорные группы представляют особый интерес, так как они образуют прочные комплексные соединения с переходными металлами и обладают высокой избирательностью.

Нами получены полимерные сорбенты, импрегнированные различными тиофосфорными кислотами и исследованы их сорбционные свойства. В качестве исходной полимерной матрицы использовали гранулы сополимера стирола с дивинилбензолом, обладающие развитой пористой структурой. Удельная поверхность ( $S_{\text{ВЕТ}} = 633 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и общий объем пор исходного полимера ( $V_t = 0,94 \text{ мл/г}$ ) определяли по адсорбции азота при  $77 \text{ К}$ . В исходную полимерную матрицу вводили тиофосфорную кислоту в различных соотношениях к общему объему пор. В результате получали образцы сорбентов с заполненностью пор от 50 до 100%, отличающиеся по своим адсорбционным характеристикам. Количество серы и фосфора в сорбенте определено методом элементного анализа.

По данным ИК-спектров установлено наличие полос валентных колебаний  $P=S$  в интервале 650 и  $715\text{ см}^{-1}$ , полосы колебаний в интервале частот  $2550\text{--}2600\text{ см}^{-1}$ , соответствующие группе SH в сорбенте не обнаружены.

Исследованы сорбционные свойства полученных образцов тиофосфорсодержащих сорбентов на основе сополимера стирола с дивинилбензолом по отношению к ионам меди (II). Определены оптимальные условия сорбции: концентрация раствора, количество сорбента и кислотность среды. Сорбцию проводили из хлоридных растворов в статическом режиме. Для получения кривых сорбции использовали растворы ионов меди различной концентрации, в которые добавляли 3,3 г/л сорбента, время достижения равновесия сорбция-десорбция - 24 часа при  $20^{\circ}\text{C}$ . Сорбент отделяли от раствора фильтрованием и сорбционные характеристики рассчитывали, исходя из количества сорбированной меди, которое оценивали по количеству металла, оставшегося в растворе после сорбции. Содержание иона металла определяли методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии.

Исследования показали, что введение тиофосфорной кислоты в полимерную матрицу увеличивает сорбционную емкость сорбента в 2,5 раза, по сравнению с исходным полимером. Процесс хорошо описывается с помощью теории сорбции по Фрейндлиху, что свидетельствует о неоднородной поверхности сорбента и химическом взаимодействии. Сорбционные характеристики зависят от степени заполнения пор и количества тиофосфорной кислоты, введенной в состав сорбента. Определены основные параметры сорбции, а также кинетические характеристики. При сравнении констант скорости процессов сорбции, установлено, что в изученном интервале концентраций при постоянстве двух параметров (температура среды и размер гранул) скорость сорбции контролируется смешанно-диффузионным механизмом.

Таким образом, найдены оптимальные условия сорбции иона меди фосфорсодержащим хелатным сорбентом. Установлено, что характер взаимодействия химически активных групп, закрепленных на полимерной матрице, определяется природой хелатных групп и иона металла, и зависит также от условий сорбции.

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ И СОРБЦИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ БИОСОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ ВОДНЫХ РАСТЕНИЙ

Парпиев Н.А., Кадирова З.Ч., Шарипов Х.Т., Рахмонова Д.С.

*Национальный университет Узбекистана, Ташкент, Узбекистан  
Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан  
rahmonova\_dilnoza@yahoo.com*

Многочисленные химические функциональные группы являются ответственными за биосорбцию ионов металлов водными растениями за счет протекающих процессов комплексообразования. Нами разработаны методы получения биосорбента из биомассы высших водных растений *Lemna minor* и *Azolla caroliniana*, исследованы физико-химические свойства полученных образцов сорбентов и установлена их сорбционная способность по отношению к ряду тяжелых металлов (Cd, Cu, Ni, Pb).

Метод ИК-спектроскопии указывает на возможность процессов комплексообразования при сорбции тяжелых металлов биосорбентами на основе *Lemna minor* и *Azolla caroliniana*. Комплексообразующая способность ряски малой основана на взаимодействии ионов тяжелых и радиоактивных металлов молекул с пектиновыми соединениями, содержащимися в растении. Несколько интенсивных характерных полос колебаний в ИК-спектрах растений могут быть приписаны функциональным группам, наблюдаемым для полисахаридов. Полосы в области  $1657, 1419\text{ см}^{-1}$  обусловлены различными колебаниями карбоксильной группы, в то время как полосы эфирных и гидроксильных групп наблюдаются в области  $1160$  и  $1090\text{ см}^{-1}$  соответственно. Изменения в интенсивности полос и частот после взаимодействия биомассы с растворами металлов использовались для подтверждения образования связи металл-биосорбент. Для выяснения характера взаимодействия ионов Cd, Cu, Ni, Pb с функциональными группами биомассы растений были изучены ИК-спектры образцов исходной биомассы и образцов, обработанных щелочными растворами. Наблюдаемые изменения в спектрах обработанных КОН образцов свидетельствуют о разрушении меж- и внутримолекулярных связей в структуре субстрата и процессах деметилирования пектинов ряски, что способствует комплексообразованию, за счет увеличения количества функциональных групп.

Метод растровой электронной микроскопии (SEM/EDX) обеспечивает качественную оценку поверхностной структуры и использовался, чтобы исследовать процесс сорбции ионов металлов на поверхности растения.

Поверхность биомассы до и после сорбции ионов металла из раствора имеет поверхностные выпуклости и шероховатости микроструктуры с наличием отложений кальция и других солей кристаллического типа. EDX анализ свидетельствует, что кальций является главным компонентом поверхности ряски малой и после сорбции металла, наблюдается сжатие и налипание слоев в стенках клетки. Изменения в поверхностной морфологии связываются с разрушением поперечного соединения между металл-ионом и отрицательно заряженными химическими группами, например, карбоксильных групп, содержащихся в полисахаридах стенок клетки. Когда растение помещают в раствор металла, например кадмия, то катионы кадмия замещают часть ионов кальция и магния, таким образом изменяется природа связывания на поверхности, что приводит к морфологическим изменениям.

Таким образом, установлено, что процессы комплексообразования играют важную роль при сорбции тяжелых металлов биомассой водных растений *Lemna minor* и *Azolla caroliniana*.

### ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК ФТОРИДОВ ШЗЭ ИЗ ПАРОВ РАЗНОЛИГАНДНЫХ ГЕКСАФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ С ПОЛИГЛИМАМИ В УСЛОВИЯХ ПИРОГИДРОЛИЗА

Шукин А.Е., Макаревич А.М., Самойленков С.В., Кузьмина Н.П.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*  
[aleksandr.shukin@mail.ru](mailto:aleksandr.shukin@mail.ru)

Метод химического осаждения из газовой фазы с использованием летучих металл-органических прекурсоров (МОП) находит применение в технологии получения буферных слоев для ВТСП-кабелей 2-го поколения, которые представляют собой пленочные гетероструктуры на текстурированных лентах из никелевого сплава. Специфика их получения связана с необходимостью осаждения пленок при низких температурах и низком парциальном давлении кислорода, что обусловлено легкостью окисления поверхности металлической подложки. Такие «мягкие» условия разложения молекул прекурсора создаются при введении в реакционную зону паров воды, которые создают условия пирогидролита. Для успешной реализации такого подхода необходимы прекурсоры, обладающие высокой летучестью и способностью разлагаться в условиях пирогидролита при температурах ниже 400°C.

В данной работе проведена исследована возможность осаждения пленок фторидов ШЗЭ, которые являются компонентами буферных архитектур ВТСП-кабелей второго поколения, из пара фторсодержащих β-дикетонатов в условиях пирогидролита, а также рассмотрено влияние состава МОП на энергетические характеристики процесса роста пленок. В качестве летучих прекурсоров использовали разнолигандные комплексы (РЛК) на основе гексафторацетилацетона ( $Hhfa = 1,1,1,5,5,5$ -гексафтропентан-2,4-дион) с нейтральными лигандами – полиглимами состава  $[CH_3O(CH_2CH_2O)_nCH_3]$ . Влияние природы нейтрального лиганда на процесс роста пленок изучали с использованием полиглимов различной дентатности ( $n = 2$ , diglyme;  $n = 4$ , tetraglyme), а также лиганда  $[CH_3OCH_2CH_2)_3OH]$  (trigmo), содержащего гидроксильную группу, которая способствует более легкому разложению РЛК. Синтезированы и охарактеризованы РЛК кальция и стронция:  $[Ca(hfa)_2(diglyme)(H_2O)]_2$ ,  $[M(hfa)_2(tetraglyme)]$  и  $[M(hfa)_2(trigmo)]_2$ . Осаждение пленок фторидов ШЗЭ проводили на монокристаллические подложки (001)SrTiO<sub>3</sub> и текстурированные ленты (001)MgO/Ni(Cr,W). Показано, что в условиях пирогидролита из пара РЛК осаждение текстурированных пленок фторидов ШЗЭ происходит при температурах 350-400°C. Оценка энергетических характеристик роста пленок методом рефлектометрии показала, что энергия активации роста пленок зависит от природы нейтрального лиганда и уменьшается в ряду tetraglyme > diglyme > trigmo.

Таким образом, химический подход, основанный на пирогидролите разнолигандных гексафторацетилацетонатов ШЗЭ с полиглимами, позволяет получать пленки фторидов ШЗЭ при низких температурах (<400°C), при этом кинетическими характеристиками процесса роста пленок можно управлять, изменяя природу нейтрального лиганда. Полученные результаты могут найти применение в технологии изготовления ВТСП-проводов 2-го поколения.

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФРИКЦИОННОГО КОНТАКТА

Кужаров А.А., Державец Ю.С., Рыжов С.И.

*Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, Россия*  
[aakuzharov@donstu.ru](mailto:aakuzharov@donstu.ru)

Изучение свойств при функционировании наносистем, и в частности, фрикционного контакта, задача актуальная и, в данный момент решаемая большим количеством научных групп. Это связано с теми уникальными свойствами нанобъектов, которые они приобретают при переходе от макро- и микро- к наноразмерам. Эти нехарактерные для массивных тел химические, физические, механические и т.д.

свойства и делают таким привлекательным использование наноматериалов. Применение металлических нанокластеров переходных металлов, в настоящее время, явление достаточно распространённое, но ещё недостаточно изученное, особенно, что касается триботехнических возможностей нанокластеров d-металлов в процессах фрикционного взаимодействия и в режиме избирательного переноса. Сама же возможность использования нанокластеров металлов, например меди, и их несомненное влияние на процессы при трении и реализацию эффекта безызносности является фактом, безусловно, известным [1]. Однако, если переходить к нанокластерам других переходных металлов, то количество информации об их триботехнических свойствах существенно сокращается. В связи с этим, были проведены исследования по получению наноразмерных кластеров цинка и моделированию фрикционного контакта при трении в режиме избирательного переноса. Нанокластеры цинка получали по методике [2], заключающейся в электрохимическом восстановлении цинка в водных растворах при ультразвуковом воздействии. В зависимости от технологических параметров получения нанокластеров получались дисперсии от светло-серого до тёмно-серого цвета. Для выявления возможностей частиц износа при трении в условиях безызносного трения и при моделировании трения электролизом в ультразвуковом поле изучено распределение по размерам частиц нанокластеров цинка с использованием центрифуги CPS, детектирующей частицы методом седиментационного анализа в центробежном поле [3]. В условиях проводимых экспериментов анализируемая дисперсия ультрадисперсных частиц цинка содержит частицы с размерами от 100 до 200 нм, что хорошо согласуется с данными сканирующей зондовой микроскопии. Таким образом, седиментационный анализ в центробежном поле, является надёжным методом для определения распределения размера частиц в разных по своей природе ультрадисперсных и коллоиднодисперсных системах и может быть использован для анализа нанотехнологических эффектов при изучении явления избирательного переноса при трении в присутствии нанокластеров цинка.

Работа выполнена в МРЦКП ДГТУ.

1. В.Э. Бурлакова, А.С. Кужаров, К. Кравчик, М. Кудла, И. Куровска, А.А. Кужаров. *Вестник Донского государственного технического университета*, 2001, **1**, 165-169.
2. А.А. Кужаров. *Диссертация кандидата технических наук: 05.02.04 - Трение и износ в машинах / ДГТУ - Ростов н/Д*, 2004, 173.
3. А.С. Кужаров, А.А. Кужаров, С.И. Рыжов, Ю.С. Державец. *Материалы IX Международной научно-практической конференции "Проблемы синергетики в трибологии, трибоэлектрохимии, материаловедении и мехатронике"*, 2010, 79-85.

## СОЗДАНИЕ ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНЫХ СЕНСОРОВ НА АМИНОКИСЛОТЫ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ИМПРИНТИНГА

Таякина О.Я., Дас Гупта Н.В.

*Кафедра органической химии, МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*  
 tayakina.olya@mail.ru, dasguptanick@mail.ru

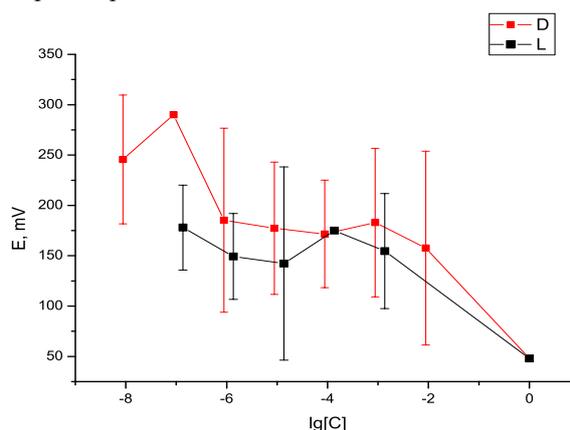
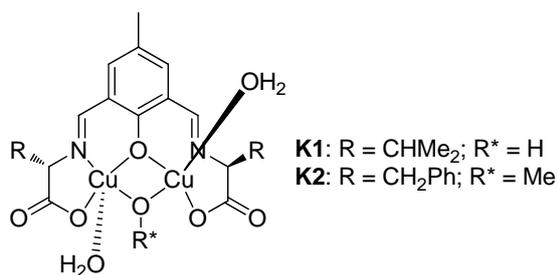
Определение энантиомеров природных аминокислот и пептидов в смесях представляет большой интерес как фундаментальная проблема распознавания оптических изомеров, а также в качестве реальной практической задачи. Нами был проведен синтез и исследование свойств биядерных комплексов меди с азометиновыми лигандами и их восстановленными по C=N-связи аналогами, синтезированными на основе природных аминокислот. Также были предприняты попытки создания потенциометрических электродов на их основе с использованием ИТО-пластин, модифицированных по поверхности молекулами нейтрального оптически активного комплекса меди и полимерной пленкой на основе октадецилтрихлорсилана.

Из ранее проведенных исследований известно, что комплекс **K1** энантиоселективно связывает энантиомеры ряда природных аминокислот. Из-за его низкой растворимости в хлороформе мы предприняли модификацию стандартной методики приготовления импрингированных электродов. Предварительно отмытые ИТО-пластины погружали в раствор в THF смеси комплекса **K1** и фенилаланина, с последующей обработкой поверхности раствором октадецилтрихлорсилана и отмыванием импрегнированной аминокислоты.

Электроды не показали селективности к энантиомерам аминокислот. Поэтому мы синтезировали и исследовали комплекс вида **K2** и его восстановленный по C=N-связи аналог, так как они предположительно должны показать более высокую растворимость в хлороформе для нанесения на поверхность электрода по литературной методике.

Строение комплексов установлено на основании спектральных методов, а состав установлен на основании элементного анализа. Комплексы способны распознавать аминокислоты в растворе, однако энантиоселективности комплексы не показали.

Полученные данные позволяют рассматривать комплексы вида **K2** как приемлемые агенты для распознавания энантимеров аминокислот и пептидов в растворах.



Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (X08P-051) и РФФИ (10-03-90031).

## МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ ПОРФИРИНОВ И ФТАЛОЦИАНИНОВ В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУРАХ И НАНОЧАСТИЦАХ

Лобанов А.В., Комиссаров Г.Г.

<sup>1</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия  
 avlobanov@mail.ru

Металлокомплексы порфиринов и фталоцианинов (МР) поглощают в широком диапазоне видимого спектра (370-430 и 640-680 нм) и, в случае комплексов с металлами IIА, IIВ, IIIВ и IVВ групп, способны с высоким квантовым выходом (60-90%) генерировать редкие долгоживущие (1 мс) триплетные возбужденные состояния. Эти особенности делают МР перспективными молекулами для фотодинамической терапии, люминесцентной диагностики и моделирования фотобиологических процессов. На устойчивости МР, их фотофизических и фотохимических свойствах существенно сказывается их ассоциация [1]. Для подавления ассоциации, а также для направленного влияния на фотонику и тропность МР перспективно включение их в различные супрамолекулярные и наноразмерные комплексы.

Нами разработаны способы получения комплексов МР различного соотношения с белками, моноамеллярными липосомами, мицеллами детергентов различной природы, гидрофильными полимерами (поливинилпирролидоном, поливиниловым спиртом, полиэтиленгликолем) и методы адсорбции МР на микро- и наноразмерных кремнеземах. Получены данные о стабильности этих систем и определены их фотофизические свойства в зависимости от состава. Природа локального окружения существенно изменяет оптические и люминесцентные свойства МР. В данных комплексах возможно стабилизировать МР как в молекулярном состоянии, так и в агрегированной форме.

Для ряда комплексов показана фотоактивность в генерации <sup>1</sup>O<sub>2</sub>, активных радикальных форм кислорода и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Рассмотрен механизм этого процесса, зависящий от pH. Обнаружена активность ряда комплексов в качестве фотосенсибилизаторов редокс-процессов с участием бикарбонат- и фосфат-анионов, пиридиннуклеотидов, витамина K<sub>3</sub> и красителей, изменяющаяся в зависимости от состава комплексов. Найдены интересные корреляции между фотохимическими и фотоэлектрическими свойствами МР. Наноразмерные и супрамолекулярные ассоциированные МР фотохимически стабильны и проявляют эффективные излучательные свойства. Данные системы показали перспективность использования для разработки новых подходов в фармакологии и люминесцентной диагностики.

Работа выполнена при финансировании грантом Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук МК-227.2011.3, программами Президиума РАН № 3 и № 25, Ведущей научной школой (грант НШ-65059.2010.3).

1. A.V. Lobanov, S.M. Vasiliev, G.G. Komissarov. *Macroheterocycles*, 2009, **2**, 268-270.

## СВЕТОТРАНСФОРМИРУЮЩИЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ АДДУКТОВ ЛАНТАНОИДОВ

Князев А.А.<sup>1,2</sup>, Молостова Е.Ю.<sup>1</sup>, Крупин А.<sup>1</sup>, Лапаев Д.В.<sup>2</sup>, Галяметдинов Ю.Г.<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия<sup>2</sup>Казанский физико-технический институт КазНЦ РАН, Казань, Россия

elena\_molostova@inbox.ru

Координационные соединения лантаноидов, содержащие лиганды с кратными связями, могут быть основой для получения материалов, используемых в качестве светотрансформирующих покрытий. Такие материалы, прозрачные для оптического диапазона электромагнитных волн (света), обладают большей эффективностью люминесценции источника света за счет отсутствия поглощения внутри пленки образца. В данной работе были изучены комплексы  $\text{Ln}(\text{DK}_{3-7})_3\text{Phen}$ , при охлаждении образующие оптически изотропные застеклованные пленки без кристаллических включений. Путем охлаждения образца из изотропной жидкости между кварцевыми подложками были приготовлены тонкие однородные пленки изучаемых комплексов и комплексов сравнения ( $\text{Ln}(\text{DBM})_3\text{Phen}$ ), используемого в современных светоизлучающих устройствах. Структура комплексов  $\text{Ln}(\text{DK}_{3-7})_3\text{Phen}$  представлена на рисунке 1.

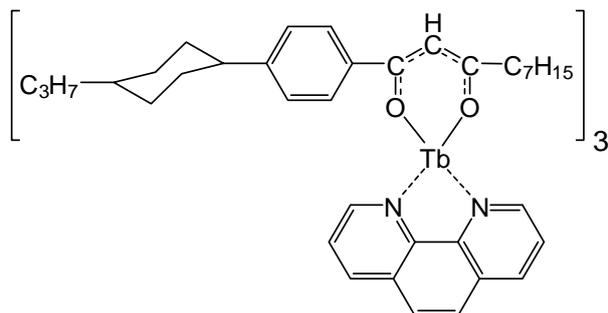
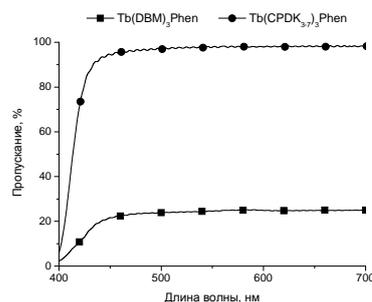
Рис. 1 Структурная формула аддуктов  $\text{Ln}(\text{DK}_{3-7})_3\text{Phen}$ 

Рис. 2 Интенсивность поглощения комплексов

На рисунке 2 представлены данные по интенсивности поглощения на примере пленки комплекса, имеющего кристаллические включения, ( $\text{Tb}(\text{DBM})_3\text{Phen}$ ) и застеклованной пленки ( $\text{Tb}(\text{DK}_{3-7})_3\text{Phen}$ ). Из рисунка видно, что интенсивность пропускания света в области от 400 до 700 нм сильно зависит от агрегатного состояния вещества в пленке образца. Застеклованная пленка аморфного комплекса  $\text{Tb}(\text{DK}_{3-7})_3\text{Phen}$  пропускает свет в 5 раз лучше, чем пленка комплекса  $\text{Tb}(\text{DBM})_3\text{Phen}$ , имеющая кристаллические включения. При облучении ультрафиолетовым светом, синтезированный комплекс  $\text{Tb}(\text{DK}_{3-7})_3\text{Phen}$  показывает интенсивную зеленую фотолюминесценцию в твердом состоянии при комнатной температуре с максимумом на длине волны 543 нм. Интенсивность люминесценции по сравнению с  $\text{Tb}(\text{DBM})_3\text{Phen}$  возрастает на 30 %.

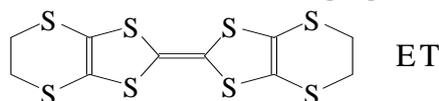
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 11-03-00597-а.

ОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОВОДНИКИ С МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫМИ АНИОНАМИ НА ОСНОВЕ  $\text{Zn}(\text{II})$  И  $\text{Co}(\text{II})$ .

Жиляева Е.И., Дзюба К.А., Торунова С.А., Флакина А.М., Любовская Р.Н.

Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, 142432, Российская Федерация  
zhilya@icp.ac.ru

Известно, что значительное влияние на строение и электропроводящие свойства органических проводников на основе катион-радикальных солей оказывает природа анионов, компенсирующих заряд проводящих слоев. Мы синтезировали катион-радикальные соли бис(этилендитио)тетраэтиленфульвалена (ЕТ) с двухзарядными металлокомплексными анионами  $[\text{MX}_4]^{2-}$ ,  $M=\text{Zn}(\text{II}), \text{Co}(\text{II})$ , состава  $(\text{ET})_4\text{MX}_4(1,2-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)$  ( $X=\text{Cl}, \text{Br}$ ) и  $(\text{ET})_2[\text{Ph}_4\text{P}]\text{MCl}_4$  и исследовали их электропроводящие свойства.



Катион-радикальные соли получены электрохимическим окислением ЕТ в присутствии электролитов  $[\text{Ph}_4\text{P}]_2\text{MX}_4$  ( $X=\text{Cl}, \text{Br}$ ) или  $[\text{Bu}_4\text{N}]_2\text{MBr}_4$ . Соединения  $(\text{ET})_4\text{MX}_4(1,2-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)$  ( $X=\text{Cl}, \text{Br}$ ) образуются при проведении э/х окисления в 1,2-дихлорбензоле, соединения  $(\text{ET})_2[\text{Ph}_4\text{P}]\text{MCl}_4$  – в 1,2,4-трихлорбензоле. Отличительной особенностью кристаллической структуры  $(\text{ET})_4\text{MBr}_4(1,2-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)$  ( $M=\text{Co}, \text{Zn}$ ) является чередование проводящих слоев, различающихся направлением стопок катион-радикалов. Формирование такой структуры объясняется влиянием двухзарядных анионов  $[\text{MBr}_4]^{2-}$  тетраэдрической геометрии,

образующих укороченные контакты  $\text{Vg}\cdots\text{N}$  с катион-радикалами соседних слоев, что заставляет катион-радикалы упаковываться в стопки, идущие во взаимно-перпендикулярных направлениях [1].

Природа лиганда (Cl или Vg в комплексном анионе  $[\text{MX}_4]^{2-}$ ) не влияет на стехиометрию соединений, однако электропроводящие свойства солей с анионами  $[\text{MCl}_4]^{2-}$  и  $[\text{MBr}_4]^{2-}$  существенно различаются. Проводимость при комнатной температуре  $(\text{ET})_4\text{MCl}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)$  равна  $10^{-3}$  См/см, проводимость  $(\text{ET})_4\text{MBr}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)$  и  $(\text{ET})_2[\text{Ph}_4\text{P}]\text{MCl}_4$  составляет 5-50 См/см. При понижении температуры проводимость  $(\text{ET})_4\text{MBr}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)$  носит металлический характер, тогда как для соединений  $(\text{ET})_2[\text{Ph}_4\text{P}]\text{MCl}_4$  и  $(\text{ET})_4\text{MCl}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)$  наблюдается полупроводниковый характер проводимости. В кристаллах  $(\text{ET})_4\text{CoVg}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)$  при нагревании до температуры 318-320 К обнаружен фазовый переход металл-металл I рода с небольшим гистерезисом, в результате которого сопротивление возрастает на ~10%. Выше этой температуры наблюдается изменение параметров элементарной ячейки, возникают изменения в строении проводящих слоев.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №11-03-01039а) и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №21.*

1. G. V. Shilov, E. I. Zhilyaeva, A. M. Flakina, S. A. Torunova, R. B. Lyubovskii, S. M. Aldoshin, R. N. Lyubovskaya. *Cryst. Eng. Commun.*, 2011, **13**, 1467-1473.

### ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРАТА БИУРЕТА

Бабкина Т.С.<sup>1</sup>, Кузнецов А.В.<sup>1</sup>, Пащенко Л.Л.<sup>1</sup>, Мирошниченко Е.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт химической физики Российской академии наук, Москва, Россия

[Tatiana.babkina86@gmail.com](mailto:Tatiana.babkina86@gmail.com)

Биурет,  $(\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH}$ , является побочным продуктом синтеза удобрения карбамида (мочевины),  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ . Так как  $(\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH}$  ядовит для растений, при получении мочевины и ее хранении необходимо создать условия, которые способствовали бы минимальному содержанию в конечном продукте как самого биурета, так и его производных. Построение термодинамических моделей фаз трехкомпонентной системы  $(\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH} - \text{H}_2\text{O}$  является одним из основных этапов оптимизации технологии получения карбамида с пониженным содержанием биурета. Ранее методами термического анализа были построены кривые ликвидуса в бинарных подсистемах указанной тройной системы [1]; настоящая работа является продолжением этих исследований.

Целью ее является изучение стехиометрической фазы –гидрата биурета, образующейся в системе  $(\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH} - \text{H}_2\text{O}$ . Проведен синтез, уточнена формула соединения и изучены его термодинамические свойства. Экспериментальная часть работы выполнена методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ) на приборах NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix и NETZSCH TG 209 F1 Iris. Энтальпию растворения определяли на микрокалориметре Кальве фирмы Setaram. Гидрат биурета синтезировали медленным охлаждением из раствора, полученные кристаллы сушили на воздухе. Соединение охарактеризовано методами ТГ, ДСК, РФА и элементного анализа. По результатам гравиметрического и элементного анализа был сделан вывод, что гидрату биурета может быть приписана формула  $\text{C}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{H}_5 \cdot (0.70 \pm 0.05) \text{H}_2\text{O}$ . Методами ДСК и ТГ-анализа определена область термической устойчивости гидрата биурета. Было показано, что при температуре 110 °С гидрат биурета претерпевает разложение.

На основании данных по энтальпии растворения была оценена энтальпия образования гидрата биурета. Полученный массив экспериментальных данных будет включен в термодинамическое моделирование фаз системы  $(\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH} - \text{H}_2\text{O}$ .

1. T.S. Babkina, A.V. Kuznetsov. . *J. Therm. Anal. Cal.*, 2010, **101**(1), 33-40.

### ДИСПЕРГИРОВАНИЕ ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Киселев М.Г., Елисеева О.В., Дышин А.А.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

[mgk@isc-ras.ru](mailto:mgk@isc-ras.ru)

Однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) являются перспективными материалами с применимостью в различных областях науки и техники из-за их уникальных электронных, механических и оптических свойств [1,2]. Промышленные нанотрубки состоят из набора нанотрубок различного диаметра и хиральности, обладающих различными свойствами. Поэтому актуальной является задача их разделения. Современные методы разделения ОУНТ требуют перевода их в жидкие дисперсии. Для этой цели используются растворы ПАВ в различных растворителях. Для обеспечения эффективного

растворения, поверхностно-активное вещество должно формировать устойчивые мицеллярные структуры с ОУНТ, поскольку растворение ОУНТ конкурирует с агрегацией из-за энергетически более выгодного расположения нанотрубок в агрегатах. Как показано в работах [3,4] кинетические аспекты растворения так же имеют важное значение. Обертывание молекул ПАВ большой длины, вокруг агрегатов нанотрубок вносит ограничение в кинетику растворения нанотрубок. Молекулы ПАВ, меньших размеров, такие как желчные кислоты и их соли имеют заметное преимущество в этом аспекте. В докладе описываются эксперименты по растворению ОУНТ в смесях холевой кислоты и этилового спирта с оптимизацией по времени обработки и мощности ультразвуковой ванны. Методом подбора была выявлена оптимальная концентрация кислоты, при которой достигается наиболее устойчивые суспензии. Суспензии, состоящие из холевой кислоты, этанола и нанотрубок обрабатывали ультразвуком, а затем отстаивали в течение нескольких суток. Затем растворы центрифугировали и определяли содержание трубок в растворе. С течением времени трубки выпадали из раствора, что говорит о нестабильности полученных растворов.

В результате исследования выявлена зависимость растворимости нанотрубок и устойчивости смесей от концентрации холевой кислоты. Структура полученных суспензий исследовалась методами электронографии и электронной спектроскопии. Также в докладе приводятся фотографии различных стадий растворения нанотрубок в растворе этанол–холевая кислота.

*Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 11-03-00586-а, 11-03-00122-а*

1. M.Terrones. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2003, **33**, 419.
2. S.B.Sinnott, R.Andrews. *Crit.Rev.Solid State Mater.Sci.* 2001, **26**, 145.
3. M.J. O'Connel et al.. *Science.* 2002, **297**, 593.
4. Wenseleers et al. *Adv.Funct.Mater.* 2004, **14**, 1105.

## СТРУКТУРА РАСТВОРИТЕЛЯ ВБЛИЗИ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Горбачев Е.В.<sup>\*</sup>, Киселев М.Г.<sup>\*</sup>, Фомина Н.А.<sup>\*\*</sup>

<sup>\*</sup>*Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН, г. Иваново, Россия*

<sup>\*\*</sup>*Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново, Россия*

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают рядом уникальных свойств, обусловленных особенностями их электронной структуры, которая чувствительна к локальному окружению. Степень влияния соединений, находящихся в ближайшем окружении УНТ зависит от их природы и хиральности УНТ. Несмотря на большое количество теоретических и экспериментальных работ в этой области, остается неисследованным вопрос являются ли наблюдаемые эффекты лишь квантовой природы, что и является целью данной работы. В данной работе методом молекулярной динамики были исследованы УНТ хиральности (6,0), (6,4), (6,5), (7,0), (7,5), (10,0), (13,0) в растворе NaCl 0,3 М и (6,5) и (7,0) в растворе галогенидов (F, Cl, Br, I) натрия с концентрацией 0,3 М. Моделирование проводилось по стандартной МД процедуре с помощью программного пакета "GROMACS 4.0.4", в NVT-ансамбле при температуре 300 К.

Для анализа распределения атомной плотности вокруг нанотрубки были рассчитаны ее профили в радиальном направлении и ранжированные функции радиального распределения (РФРП) в первом, втором и за вторым гидратных слоях, а так же концентрация ионов в первом и втором слое. Расположение экстремумов плотности частиц относительно поверхности УНТ сохраняет свое положение при переходе от одной хиральности УНТ к другому. Концентрация ионов в первом и втором ионных слоях не зависит от хиральности УНТ.

*Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 11-03-00586-а, 11-03-00122-а*

## SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE AND SUPERCONDUCTING PROPERTIES OF Na<sub>x</sub>K<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>

Morozov I.V.<sup>1</sup>, Roslova M.V.<sup>1</sup>, Troyanov S.I.<sup>1</sup>, Aswartham S.<sup>2</sup>, Wolter A. U. B.<sup>2</sup>, Wurmehl S.<sup>2</sup>, Büchner B.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Moscow State University, Moscow, Russia, morozov@inorg.chem.msu.ru*

<sup>2</sup>*Leibniz Institute for Solid State and Materials Research, Dresden, Germany,*

Based on published data on the existence of the NaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> phase along with NaFeAs [1], a prediction of a possible stabilization of NaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> by partial substitution of Na by K with the formation of (Na, K)Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> solid solution was made. In order to test this working hypothesis, a series of polycrystalline samples with different sodium to potassium ratios was synthesized. X-ray diffraction analysis of the polycrystalline samples revealed the existence of a previously unknown Na<sub>x</sub>K<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (x ≤ 0.5) solid solution, which has the same structure as the pure KFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (space group I4/mmm). Layers of [FeAs] with the structure of antiferromagnetic alternate with the layers of M<sup>+</sup> (M = Na, K). Alkali metal cations coordinated by eight atoms of arsenic from neighboring layers [FeAs] - with the formation

of coordination polyhedrons in the form of a parallelepiped rectangular. The substitution of potassium cations by sodium reduces the distance between the layers [FeAs], which corresponds to a decrease in the lattice parameter  $c$ . Single crystals of  $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{Fe}_2\text{As}_2$  were obtained by crystallization from the flux as black platelets with metallic luster having lateral dimensions of about  $15 \times 10 \times 0,2 \text{ mm}^3$ . Metallic sodium, potassium, FeAs and  $\text{FeAs}_2$  were used as starting materials. In order to obtain single crystals with different concentrations of sodium, the Na:K ratio was varied in the initial mixture. All procedures were performed in a glove box under argon atmosphere. A mixture of the precursors in a molar ratio of  $\text{M}:\text{FeAs}:\text{FeAs}_2 = 2:1:1$ , where  $\text{M} = (\text{Na}, \text{K})$ , was placed in an alumina crucible and sealed in a niobium container under argon atmosphere. To prevent oxidation, the niobium container was placed in an evacuated quartz ampoule. The ampoules were heated to  $1090^\circ\text{C}$ , slowly cooled to  $700^\circ\text{C}$  and then removed from the furnace. Energy Dispersive X-ray analysis of the obtained samples showed that the sodium content in the single crystals is significantly lower than in the precursor material. Along with the  $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{Fe}_2\text{As}_2$  lamellar crystals sodium and potassium arsenides are found in the reaction media, while in the case of the sodium-rich samples the formation of NaFeAs as a byproduct is observed. X-ray diffraction analysis of the obtained single and polycrystalline samples and magnetic susceptibility measurements revealed the structural properties of this series and their influence on the superconducting transition temperature. It is shown that with increasing sodium content superconductivity is suppressed.

*I.M. & M.R. acknowledge the support from the Ministry of Science and Education of Russian Federation under State contract P-279 and by RFBR-DFG (Project No. 10-03-91334).*

References 1. I. Todorov et al. *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 3916-3925.

#### РАЗРАБОТКА НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ КРАУН-ЭФИРОВ ДЛЯ ДЕТЕКЦИИ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ

Зайцев С.Ю.<sup>1</sup>, Царькова М.С.<sup>1</sup>, Бондаренко В.В.<sup>1</sup>, Зайцев И.С.<sup>1</sup>, Тимонин А.Н.<sup>1</sup>,  
Соловьева Д.О.<sup>1</sup>, Дмитриева С.Н.<sup>2</sup>, Сазонов С.К.<sup>2</sup>, Ведерников А.И.<sup>2</sup>, Громов С. П.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГОУ ВПО «Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии  
им. К.И. Скрябина», Москва Россия [szaitsev@mail.ru](mailto:szaitsev@mail.ru)

<sup>2</sup> Центр фотохимии РАН, Москва Россия

Синтез производных краун-эфиров (ПКЭ), содержащих фоточувствительные и ионселективные фрагменты, создание и исследование их монослоев являются фундаментальными предпосылками для получения новых наноматериалов с заданными свойствами [1-3]. Амфифильные фоточувствительные бензодитиа-краун-эфиры способны образовывать стабильные нерастворимые монослои на дистиллированной воде и водных растворах, содержащих катионы тяжелых металлов (давления коллапса 33 и 31 мН/м для солей  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Hg}^{2+}$ ). Путем измерения изотерм поверхностное давление – и поверхностный потенциал – площадь на молекулу ПКЭ показано, что катионы тяжелых металлов образуют комплексы с ПКЭ в монослое. Эти выводы подтверждены сравнительными измерениями Брустеровского рассеяния и микроскопии на воде и различных водно-солевых субфазах. Кинетика изменений интенсивности спектров при фотоактивации монослоев краун-эфиров на воде и различных водно-солевых субфазах дает дополнительную информацию о взаимодействиях краун-эфира с катионом. Использование специальных полимерных матриц дает возможность обратимых изменений интенсивности спектров для смешанных монослоев краун-эфиров в присутствии катионов тяжелых металлов в водных растворах, что важно для создания сенсорных материалов. Такие оптономатериалы являются важными для мониторинга загрязнений окружающей среды, очистки сточных вод и т.п. [1-3]. Одной из задач будущего является создание материалов для «нанороботов», способных проводить диагностику и лечение поврежденных клеток и тканей, например «картографировать и очищать от холестериновых бляшек кровеносные сосуды». Целью проекта в рамках ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы» является создание микроробототехнического комплекса на основе внутрисосудистого микроробота для осуществления диагностических, терапевтических (доставка лекарственных препаратов) и хирургических процедур при атеросклеротических заболеваниях трубчатых органов. Сотрудниками ФГОУ ВПО МГАВМиБ и ЦФ РАН выполняется раздел, связанный с созданием диагностических систем и методов определения катионов в модельных и биологических жидкостях [1-3]. Для эффективной детекции катионов в водных средах одновременно иммобилизовали два ПКЭ в полимерные матрицы с сохранением селективности и чувствительности заданного ПКЭ к выбранному катиону. Разработана эффективная методика исследования комплексобразования производного ПКЭ с катионами кальция с использованием различных растворителей, названная авторами «методом контролируемой диффузии» [1].

1. С.Ю. Зайцев. Супрамолекулярные наноразмерные системы на границе раздела фаз: Концепции и перспективы для бионанотехнологий. М.: ЛЕНАНД, 2010, 208 с.
2. С.Ю. Зайцев. *Российские нанотехнологии*, 2009, **4** (№7-8), 6-18.
3. Е.Н. Ушаков, М.В. Алфимов, С.П. Громов. *Успехи химии*, 2008, **77**, 39-59.

## РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ТРИФТОРАЦЕТАТОВ ЩЗЭ С МОНОЭТАНОЛАМИНОМ КАК ПРЕКУРСОРЫ ФТОРИДНЫХ ПЛЕНОК

Харченко А.В.<sup>1</sup>, Макаревич А.М.<sup>1</sup>, Кузьмина Н.П.<sup>2</sup>, Лысенко К.А.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>3</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва, Россия  
kharchenko.andrey@gmail.com

Фториды щелочноземельных элементов обладают уникальными функциональными свойствами. В последнее время заметно повысился интерес к получению фторидов ЩЗЭ в виде тонких пленок и нанопорошков химическим осаждением из растворов методом МОСДС (Metal Organic Chemical Solution Deposition). Данная работа посвящена решению проблемы получения текстурированных пленок фторидов ЩЗЭ на длинномерных металлических подложках, которые в дальнейшем будут использоваться в качестве компонентов ВТСП-проводов 2-го поколения. В качестве металл-органических прекурсоров (МОП) рассматриваются разнолигандные комплексы (РЛК) состава  $[M(CF_3COO)_2(MEA)]$ , где MEA – моноэтаноламин,  $NH_2CH_2CH_2OH$ . С одной стороны, MEA – потенциально O,N-донорный лиганд, способный к образованию хелатных циклов, а с другой, MEA является растворителем с высокой вязкостью (~17 Па·с), что важно при использовании растворных методов осаждения.

В настоящей работе впервые синтезированы комплексы  $[Ca(CF_3COO)_2(MEA)_{1.5}]$ ,  $[Sr(CF_3COO)_2(MEA)_{1.5}]$ ,  $[Ba(CF_3COO)_2(MEA)]$ , состав которых определен по совокупности данных элементного, ИК спектроскопического и термического анализов. При медленном упаривании на воздухе раствора трифторацетата бария в MEA получен монокристалл состава  $[Ba(CF_3COO)_2(MEA)(H_2O)]_n$ , который представляет собой координационный полимер со слоистой структурой. В координационной сфере центрального иона бария MEA выполняет роль хелатного O,N-донорного лиганда.

По данным термического анализа  $M(CF_3COO)_2(MEA)_x$  основной процесс потери массы на воздухе или в аргоне начинается выше 140°C и протекает в несколько стадий: отщепление молекул MEA и затем термолит трифторацетатных групп. В результате при температуре около 350°C образуются фториды соответствующих ЩЗЭ, что подтверждено данными РФА.

На основе новых стронцийсодержащих РЛК приготовлены растворы МОП, из которых методом МОСДС проведено осаждение пленок фторида стронция на длинномерные подложки <001>(001)MgO/Ni(Cr,W). Для увеличения толщины покрытия повторяли процедуры нанесения прекурсорной пленки и ее термолита (330°C). Текстурирующий отжиг выполняли при температурах 700-850°C в среде Ag. Для анализа степени совершенства кристаллической структуры пленок использованы различные модификации методов рентгеновской дифракции ( $\theta$ -2 $\theta$ ,  $\varphi$ - и  $\omega$ -сканирование).

Морфология поверхности охарактеризована методами оптической, растровой электронной и атомно-силовой микроскопии. Использование МОП на основе моноэтанолamina для нанесения пленок SrF<sub>2</sub>/MgO/Ni(Cr,W) методом МОСДС показало, что с их помощью можно получить равномерные сплошные покрытия, отжиг которых при температуре 800°C приводит к формированию биаксиальной текстуры.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ 5,10,15,20-ТЕТРАКИС-(4'-КАРБОКСИФЕНИЛ)ПОРФИРИНА И ЕГО МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ БИМЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

<sup>1</sup>Вершинина И.А., <sup>2,3</sup>Горнухина О.В.

<sup>1</sup> Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия

<sup>2</sup> ГОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Иваново, Россия,  
gornoukhina@isuct.ru

<sup>3</sup> НИИ химии макрогетероциклических соединений Ивановского государственного химико-технологического университета, Иваново, Россия

Порфирины и их металлокомплексы являются биологически активными соединениями (БАС) и представляют исключительный интерес для создания новых материалов для медицины и др.

Области применения этих биологических объектов значительно расширяются за счет иммобилизации их на полимеры-носители, что позволяет изменять в нужном направлении строение макромолекулярных цепей с целью придания материалам заданных свойств.

Целью настоящей работы было создание и исследование системы БАС – полипропилен для получения материалов медицинского назначения.

В работе представлены экспериментальные результаты, показывающие возможность иммобилизации порфиринов и металлопорфиринов на поверхность полипропиленовых материалов активированных химическими методами. В качестве БАС были использованы 5,10,15,20-тетракис-(4'-карбоксифенил)порфирин и его серебряный комплекс. Поверхность полипропиленовых материалов активировали в водном растворе гидроксида натрия (20 %). Такой способ поверхностной обработки не оказывает существенного влияния на физико-механические характеристики исходного полимера. Состав и структуру поверхности полипропилена после химической активации исследовали методом инфракрасной спектроскопии многократно нарушенного полного внутреннего отражения (ИК МНПВО) и атомно-силовой микроскопии в режиме топографии (АСМ).

ИК спектры МНПВО показали, что активация полипропилена щелочью при повышенной температуре приводит к образованию на его поверхности кислородсодержащих функциональных групп различного строения, посредством которых становится возможна иммобилизация БАС.

Идентификацию иммобилизованных порфирина и металлокомплекса на поверхности полимера-носителя осуществляли методом UV-VIS спектроскопии. Полученные материалы были исследованы на антимикробную активность методом агаровых пластин. Экспериментальные данные показали хорошую подавляющую активность относительно золотистого стафилококка, синегнойной палочки и кишечной палочки, также, полученные материалы обладают пролонгированным антибактериальным действием.

*Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России 2009-2013 гг.» и гранта РФФИ № 10-03-00305-а.*

#### **ИММОБИЛИЗАЦИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ НА ПОВЕРХНОСТЬ ПОЛИПРОПИЛЕНА**

Вершинина И.А.<sup>1</sup>, Горнухина О.В.<sup>2,3</sup>, Голубчиков О.А.<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*

<sup>2</sup>*ГОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Иваново, Россия*  
[gornoukhina@isuct.ru](mailto:gornoukhina@isuct.ru)

<sup>3</sup>*НИИ химии макрогетероциклических соединений Ивановского государственного химико-технологического университета, Иваново, Россия*

Порфирины уже давно привлекают пристальное внимание ученых благодаря уникальной роли, которую они играют в живой природе. Следует помнить, что порфириновые молекулы проявляют свои биологические и каталитические функции только в составе металлокомплексов. Иммобилизация металлопорфиринов на поверхность полимерных носителей имеет ряд преимуществ, заключающихся в повышении их стабильности и снижении токсичности к биологическим средам. В связи с этим исследование процессов иммобилизации металлопорфиринов на поверхность полимеров-носителей является актуальной задачей.

Цель работы заключалась в модификации поверхности полипропиленовых пленок (ПП) водорастворимыми металлопорфиринами: тетратозилата 5,10,15,20-тетракис(4-метилпиридил)порфиринат кобальта (II) и цинка (II) [CoTPyP, ZnTPyP]. Поверхность ПП подвергалась предварительной химической активации, методом бромирования с последующим гидролизом связей C-Br.

Изменения состава и структуры поверхности полипропиленовых пленок после химической активации исследовали методом инфракрасной спектроскопии многократно нарушенного полного внутреннего отражения (ИК МНПВО) и атомно-силовой микроскопии в режиме топографии (АСМ).

Образовавшиеся на поверхности ПП функциональные группы можно использовать для дальнейшей модификации. Для этой цели были использованы водные растворы CoTPyP (рабочая концентрация  $1,9 \cdot 10^{-4}$  моль/л) и ZnTPyP (рабочая концентрация  $1,8 \cdot 10^{-4}$  моль/л). Закрепление макромолекул металлопорфирина происходит за счет координационного связывания с функциональными группами на поверхности ПП. Поверхностную иммобилизацию исследовали методом UV-VIS спектроскопии.

В ходе работы определены поверхностные концентрации ( $C_{нов}$ ) металлопорфиринов на полимере-носителе. Установлены зависимости  $C_{нов}$  от условий поверхностной иммобилизации: температуры и времени.

*Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России 2009-2013 гг.» и гранта РФФИ № 10-03-00305-а..*

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АНИОННЫХ ТИОЦИАНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ХРОМА(III) С $\epsilon$ -КАПРОЛАКТАМОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Исакова И.В.<sup>1</sup>, Черкасова Е.В.<sup>1</sup>, Пересыпкина Е.В.<sup>2</sup>, Вировец А.В.<sup>2</sup>, Черкасова Т.Г.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Кузбасский государственный технический университет, Кемерово, Россия

<sup>2</sup> Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия  
ctg.htnv@kuzstu.ru

Инертные анионные комплексы хрома(III) – гекса(изотиоцианато)хромат(III) калия и тетра(изотиоцианато)диамминхромат(III) аммония (соль Рейнеке) – используются в аналитической практике и для получения двойных комплексных солей (ДКС).

Изучено взаимодействие  $K_3[Cr(NCS)_6] \cdot 4H_2O$  и  $NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4] \cdot H_2O$  с  $\epsilon$ -капролактамом ( $\epsilon$ - $C_6H_{11}NO$ ) в водных растворах с  $pH < 3$ . При смешивании водных растворов исходных компонентов ( $pH < 3$ ), взятых в соответствующих мольных соотношениях, получены кристаллические порошки, состав которых установлен методами химического и рентгеноструктурного анализов. Тетра(изотиоцианато)диамминхромат(III)  $\epsilon$ -капролактама  $[H(\epsilon\text{-КПЛ})_2][Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$  (**I**) имеет розовую окраску, гекса(изотиоцианато)хромат(III)  $\epsilon$ -капролактама  $[H(\epsilon\text{-КПЛ})][Cr(NCS)_6]$  (**II**) – сиреневого цвета. В результате частичного протонирования атомов кислорода молекул  $\epsilon$ -капролактама образуются органические катионы  $(KPL\text{-}H\text{-}KPL)^+$  с сильной симметричной водородной связью  $O \dots H \dots O$ , возможность реализации которой возникла вследствие «принудительного» введения протонов в системы. Определены кристаллографические характеристики веществ. Установлено, что комплексы **I, II** кристаллизуются в триклинной сингонии, пр. гр. *P1*. Соединения изучены методами ИК спектроскопии, дифференциального термического анализов и масс-спектрометрии. Процессы термолита комплексов **I, II** исследованы в инертной атмосфере и на воздухе, кривые нагревания каждого соединения в окислительной и инертной атмосферах имеют сходный характер. Вещество **I** на воздухе изменяет окраску из бледно-сиреневой в темно-зеленую при температуре 85°C, этот переход является обратимым и не сопровождается изменением массы образца, комплекс **II** необратимо меняет цвет. Определены температуры плавления и термического разложения веществ. Интерпретация процессов термолита выполнена с привлечением ИК спектроскопии и рентгенофазового анализа продуктов разложения при различных температурах. Масс-спектрометрическим методом определен состав газовой фазы продуктов термолита комплекса **I**. На состав соединений в исследованных системах определяющее влияние оказывает pH среды. Помимо представленных ДКС **I, II** с катионами  $[H(\epsilon\text{-КПЛ})_2]^+$ , полученных при  $pH < 3$ , из растворов с большим значением pH среды осадки не выпадают, а при изотермическом испарении таких растворов образуются кристаллосольваты различного состава, в частности обнаружены соединения  $(NH_4)[Cr(NH_3)_2(NCS)_4] \cdot 2.5(\epsilon\text{-КПЛ}) \cdot 0.5H_2O$  и  $(NH_4)[Cr(NH_3)_2(NCS)_4] \cdot 7(\epsilon\text{-КПЛ})$ . По-видимому, при изменении условий синтезов могут быть получены другие кристаллосольваты. Все эти процессы должны быть исключены при разработке условий синтезов ДКС металлов с анионными тиоцианатными комплексами хрома(III).

## ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСОВ $Pb_3Sb(V)L$ , СОДЕРЖАЩИХ РЕДОКС-АКТИВНЫЕ ЛИГАНДЫ НА ПРОЦЕСС ПЕРОКСИДНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЛИПИДОВ *IN VIVO*

Осипова В.П.<sup>1</sup>, Смолянинов И.В.<sup>1</sup>, Поддельский А.И.<sup>3</sup>, Антонова Н.А.<sup>2</sup>,

Коляда М.Н.<sup>1</sup>, Пименов Ю.Т.<sup>2</sup>, \*Берберова Н.Т.<sup>2</sup>, \*\*Черкасов В.К.<sup>3</sup>

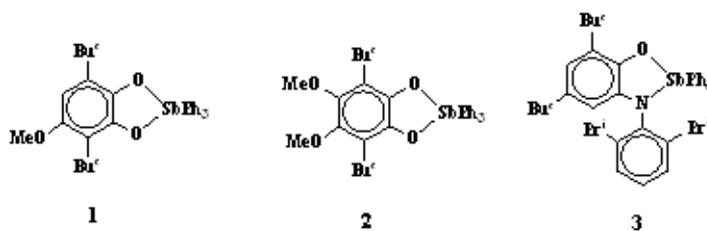
<sup>1</sup> Южный научный центр РАН, 344006, Ростов-на-Дону, пр. Чехова 41, Россия

<sup>2</sup> Астраханский государственный технический университет,  
414025, Астрахань, ул. Татищева 16, Россия

<sup>3</sup> Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,  
603950, Нижний Новгород, ул. Троишнина 49, Россия, berberova@astu.org

В работе изучено влияние комплексов трифенилсурьмы(V), содержащих редокс-активные катехолатные и *o*-амидофенолятные лиганды (**1-3**), на биохимические показатели линии инбредных мышей BALB/c (соотношение самцов и самок в группе 1:1, средний вес 40-45 г) по сравнению с трифенилсурьмой(III) (**4**) и ионолом (**5**) *in vivo*. Подопытные животные принимали пищу и воду *ad libitum*. Соединения вводились однократно перорально, 5 дней в неделю, в течение 28 дней ( $C_{p-v} = 10$  мг/кг), в растворе оливкового масла предварительно нагретого до 60°C для предотвращения образования эндопероксидных производных соединений **1-3**.

Контрольная группа получала оливковое масло по аналогичной схеме без добавок исследуемых соединений.



Ранее показана высокая активность комплексов **1-3** в ингибировании процессов пероксидного окисления липидов (ПОЛ) *in vitro*. Вследствие этого были оценены показатели пероксидного окисления липидов (спонтанное (ферментативное); аскорбатзависимое (неферментативное) и уровень ТБК-зависимых продуктов) печени, почек, сыворотки крови, семенников подопытных животных *in vivo* (табл.1).

Таблица 1. Влияние исследуемых комплексов трифенилсурьмы(V) на уровень ТБК-зависимых продуктов в печени и почках инбредных мышей BALB/c ( $C_{\text{ТБК}}$ , нмоль/ч)

Объект исследования	Контроль	1	2	3	4	5
почки	3,59±0,13	1,79±0,26	3,41±0,17	1,32±0,30	3,83±0,37	5,15±0,33
печень	3,19±0,06	1,93±0,08	2,39±0,04	2,25±0,18	3,56±0,06	2,18±0,10

Установлено, что добавка соединений **4** и **5** приводила к значительному увеличению уровня ПОЛ почти во всех органах примерно в 1,5-2 раза по сравнению с контролем. Соединения **1** и **3** снижали показатели ПОЛ примерно в 2 раза, а в случае семенников наблюдалось купирование процесса, что свидетельствует о негативном влиянии данных комплексов на нормальный метаболизм здоровых особей. Подобное действие можно объяснить способностью данных соединений к фиксации молекулярного кислорода и их активностью в ингибировании свободно-радикальных процессов. Добавка соединения **2** способствовала снижению уровня ПОЛ в 1,5 раза, не вызывая у подопытных животных заметного изменения баланса естественных окислительных процессов, что обусловлено близостью структуры лиганда к убихинону  $Q_0$ .

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (11-03-00389-а), грантов президента РФ (МК-1156.2011.3, МК-614.2011.3.) федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 г.г. (ГК №16.740.11.0441 от 30.11.2010).

## ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И СЕРПЕНТИНИТА

Кириллина Ю.В.

Северо-Восточный федеральный университет им. М.К.Аммосова, Якутск, Россия

[Behindeyes@rambler.ru](mailto:Behindeyes@rambler.ru)

В настоящее время полимерные композиционные материалы (ПКМ) являются наиболее перспективными материалами, используемыми в машиностроении, и обеспечивают не только замену металлов и сплавов, но повышают надежность и долговечность деталей машин. Применение их в узлах трения техники, особенно при эксплуатации в холодном климате позволяет решить проблему повышения работоспособности и ресурса деталей [1]. Одним из материалов, обладающих морозостойкостью, химической инертностью, высокой термической стойкостью, низкой адгезионной стойкостью и низким коэффициентом трения является политетрафторэтилен (ПТФЭ). Наряду с достоинствами ПТФЭ имеет ряд недостатков, такие как низкая износостойкость, высокий коэффициент линейного термического расширения и высокая деформативность, которые устраняются при введении в ПТФЭ соединений ультра- и нанометрового размера. Использование в качестве наполнителей слоистых силикатов, приведенных в активное состояние с использованием приемов механоактивации, является перспективным методом модификации ПТФЭ для получения ПКМ.

В работе проведены структурные исследования ПКМ на основе ПТФЭ, наполненного механоактивированным серпентинитом различных концентраций методом рентгеноструктурного анализа, растровой электронной микроскопии и малоуглового рентгеновского рассеяния. Показаны результаты исследования триботехнических испытаний, а также физико-механические показатели ПКМ. Выявлены оптимальные концентрации наполнения ПТФЭ по критериям улучшения физико-механических и триботехнических свойств. Для выяснения механизма усиления ПТФЭ наполнителями и установления связи между физико-механическими свойствами, износостойкостью и структурой композитов были проведены исследования их морфологии методами растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального анализа. При введении наполнителей можно наблюдать

образование сферолитов, что свидетельствует об относительно прочной связи полимера и наполнителя. Проведен рентгенографический анализ полимерных композитов на основе политетрафторэтилена, наполненного серпентинитом, в зависимости от его концентрации. Показано, что рентгенодифрактограммы имеют типичные для ПТФЭ кристаллический пик ( $2\theta \sim 18^\circ$ ) и гало некристаллической фазы ( $10-30^\circ$ ). Показано, что гало аморфной фазы наиболее выражено у ПКМ с содержанием 5 мас.% серпентинита. С увеличением содержания наполнителя степень кристалличности повышается. Методом МУРР в первом приближении определены форм-факторы наночастиц в образцах.

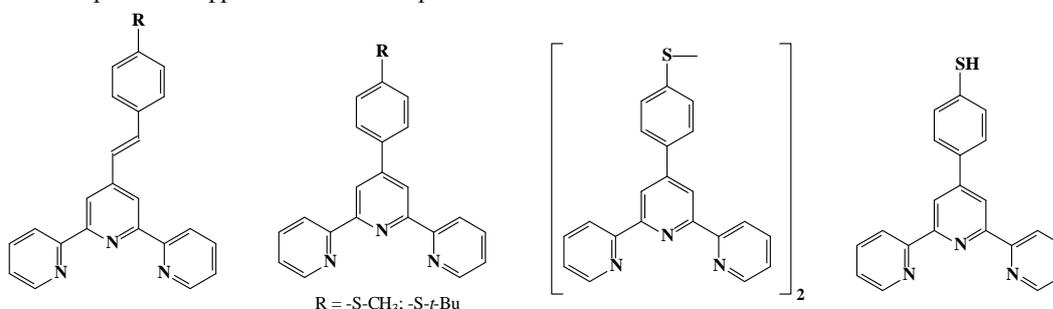
1. А.А. Охлопкова, О.А. Адрианова, С.Н. Попов. Модификация полимеров ультрадисперсными соединениями. - Якутск: ЯФ Изд-во СО РАН, 2003.

### ТЕРПИРИДИН-СОДЕРЖАЩИЕ ТИОЛЫ, ДИСУЛЬФИДЫ И СУЛЬФИДЫ: КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В РАСТВОРЕ И НА ПОВЕРХНОСТИ ЗОЛОТОГО ЭЛЕКТРОДА

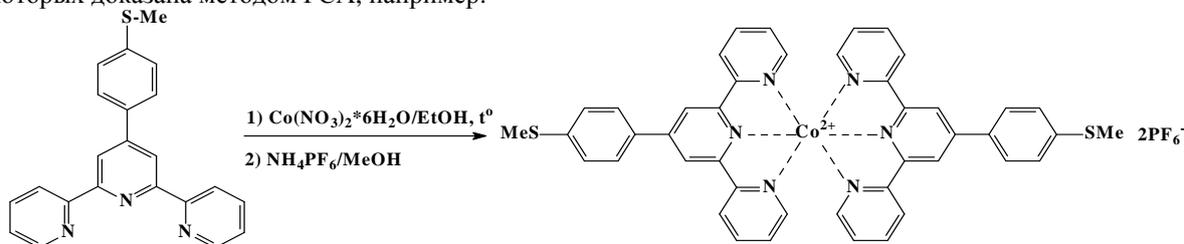
Моисеева А.А., Ромашкина Р.Б., Рахимов Р.Д., Белоглазкина Е.К., Мажуга А.Г., Зык Н.В.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия moiseeva@org.chem.msu.ru

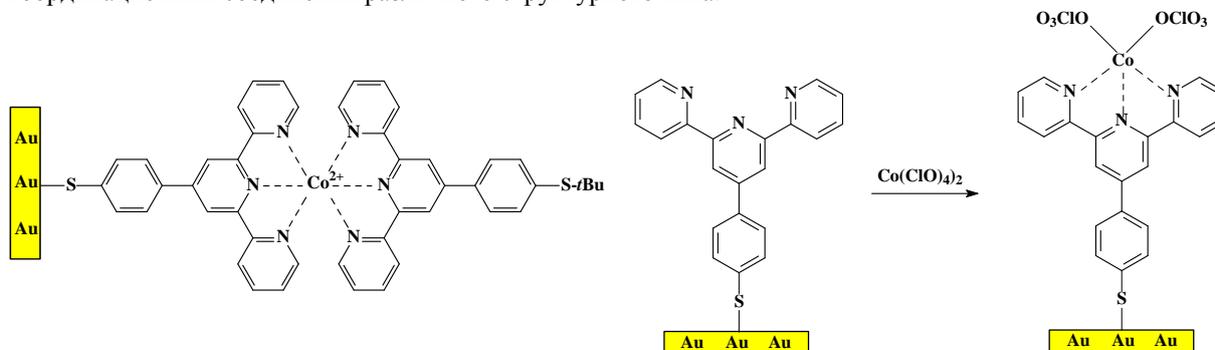
Синтезирована серия серосодержащих терпиридиновых лигандов, имеющих в своем составе тиольную, сульфидную или дисульфидную группировки, соединенные с терпиридиновым фрагментом арильным или виниларильным фрагментом-линкером:



Получены кристаллические комплексные соединения этих лигандов с Co(II), Ni(II) и Rh(III), структура которых доказана методом РСА, например:



Изучены электрохимические свойства полученных лигандов и комплексов и их адсорбция на поверхности золотого электрода. Показана возможность получения на поверхности Au координационных соединений различного структурного типа:



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 10-03-00677).

## ОБРАЗОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ДОПИРОВАННОГО СУРЬМОЙ ДИОКСИДА ОЛОВА ИЗ ОСНОВНЫХ ПЕРОКСИДСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ

Михайлов А.А.<sup>1</sup>, Сладкевич С.<sup>2</sup>, Трипольская Т.А.<sup>1</sup>, Лев О.<sup>2</sup>, Новоторцев В.М.<sup>1</sup>, Приходченко П.В.<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Институт прикладной химии, Иерусалимский университет, Иерусалим, Израиль  
leshkin21@gmail.com

Диоксид олова известен как полупроводник n-типа, и его электропроводность значительно увеличивается при введении различных легирующих компонентов. Прозрачность и электропроводность покрытий на основе допированного оксида олова делает возможным его применение в качестве материалов для электродов, электролюминесцентных устройств, сенсорной электроники, гетерогенных катализаторов, коррозионно-стойких материалов, прозрачных антистатических покрытий и т.д.

В данной работе предложен новый способ формирования прозрачного проводящего покрытия диоксида олова, допированного сурьмой, (antimony-doped tin oxide – АТО) на поверхности минералов, в том числе, чувствительных к кислотам. Формирование пленки осуществляется из раствора пероксиантината и пероксиантимоната, не содержащего органических лигандов, и происходит преимущественно на поверхности субстрата. Прозрачная проводящая пленка (15 Ω·см) представляет собой наночастицы АТО диаметром 5 нм. Механизм формирования наночастиц и отсутствие агломерации в растворе объясняется кислотными и координационными свойствами пероксида водорода. Предполагается, что предпочтительное осаждение наночастиц АТО на поверхности субстрата обусловлено образованием водородных связей между частицами гидропероксиантината и активированной пероксидом водорода поверхностью минерала,[1].

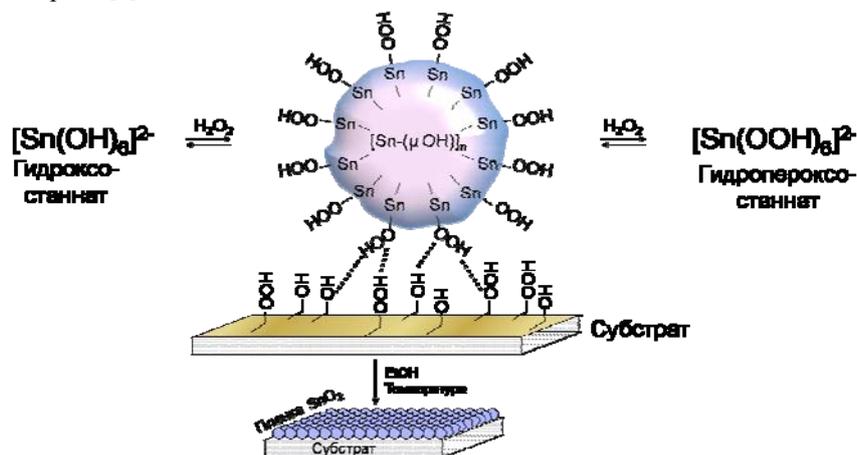


Схема формирования нанопокрyтия АТО на поверхности минерала.

1. S. Sladkevich, A.A. Mikhaylov, P.V. Prihodchenko, T.A. Tripol'skaya, O. Lev. Antimony Tin Oxide (ATO) Nanoparticle Formation from H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Solutions: a New Generic Film Coating from Basic Solutions. *Inorganic Chemistry*, 2010, **49**, 9110–9112.

## ANTIMICROBIAL EFFECT OF COPPER COORDINATION COMPOUNDS WITH 4-PHENYLTHIOSEMICARBAZONE PYRIDINE-2-CARBOXYALDEHYDE DERIVATIVES

Gulea A.<sup>1</sup>, Capatina T.<sup>1</sup>, Lozan-Tirsu C.<sup>2</sup>, Paholnitcaia A.<sup>1</sup>, Graur V.<sup>1</sup>, Tsapkov V.<sup>1</sup>, Rudic V.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Moldova State University, Chisinau

<sup>2</sup>State University of Medicine and Pharmacy „N. Testemitanu”, Chisinau,

<sup>3</sup>Institute of Microbiology and Biotechnology, Academy of Sciences of Moldova, Chisinau,  
vtsapkov@gmail.com

Thiosemicarbazide derivatives are widely used in medicine to treat various types of diseases. They all possess a wide range of donor atoms and form with metal ions bio-active coordination compounds of various composition, structure and properties. In this connection, the synthesis and study of new biometal complexes with similar ligands is of both scientific and practical interest [1-3].

The aim of this work is to study the antimicrobial activity of copper(II) coordination compounds with pyridine-2-carbaldehyde N-pyridin-2-ylthiosemicarbazone and 2[2-(pyridine-2-ylmethylidene)hydrazine]-1,3-

benzothiazole. The composition and structure of the studied compounds has been established by means of elemental analysis data and physicochemical investigations (magnetochemistry, NMR ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) and IR spectroscopy, thermogravimetry and X-ray analysis).

The antimicrobial activity has been studied "in vitro" under liquid nutritive environment (peptonate bullion, pH = 7.0) by means of successive dilutions method. The substances were dissolved in DMSO at a concentration of 10 mM, the subsequent dilutions were prepared under peptonate bullion. The standard stems *Staphylococcus aureus*, *Bacillus cereus*, *Escherichia coli*, *Shigella sonnei* and *Salmonella abony* were used as reference culture.

It has been established that initial pyridine-2-carbaldehyde N-pyridin-2-ylthiosemicarbazone and 2[2-(pyridine-2-ylmethylidene)hydrazine]-1,3-benzothiazole are not active towards the reference culture, whereas the synthesized copper coordination compounds with these ligands display selective bacteriostatic and bactericide activity. The antimicrobial activity towards Gram-positive bacteria is displayed in the concentration range 0.07-300  $\mu\text{g/mL}$ .

The minimum inhibitory concentration (MIC) and minimum bactericide concentration (MBC) of the studied compounds towards Gram-negative test cultures are displayed in the concentration range 0.29-300  $\mu\text{g/mL}$ . The experiment has shown that MIC and MBC of the synthesized compounds are influenced by the nature of inner sphere acid residues: nitrate-, ion-based compounds are more active than chlorine-based complexes.

1. Gulea A., Poirier D., Pahontu Elena-Mihaela, Tapcov V., Bejenari N., Roy J. // *Patent MD* Nr. 3890, 2009. Publ. BOPI Nr. 4/2009, P. 35.
2. Gulea A., Tapcov V., Poirier D., Pahontu E. // *Patent MD* Nr. 3996, 2009. Publ. BOPI Nr. 12/2009. p.30.
3. Gulea A., Tapcov V., Poirier D., Rudic V. // *Patent MD* Nr. 3995, 2009. Publ. BOPI Nr. 12/2009. p.29.

#### SYNTHESIS, ANTICANCER, ANTIBACTERIAL AND ANTIFUNGAL PROPERTIES OF Cu(II), Ni(II) AND Zn(II) COORDINATION COMPOUNDS WITH SALICYLIDENTHIOSEMICARBAZONES

Gulea A.<sup>1</sup>, Poirier D.<sup>2</sup>, Capatina T.<sup>1</sup>, Roy J.<sup>2</sup>, Jalba A.<sup>1</sup>, Tsapkov V.<sup>1</sup>, Sofroni L.<sup>3</sup>

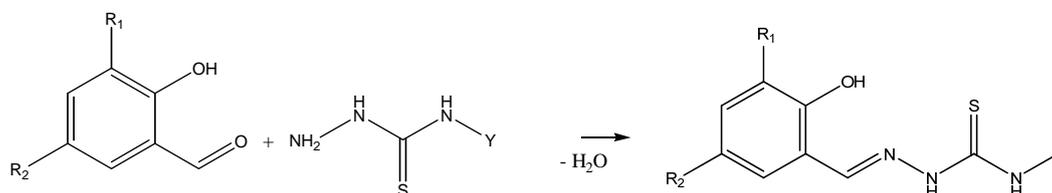
<sup>1</sup>Moldova State University, Chisinau, Moldova,

<sup>2</sup>CHUQ (CHUL) - Research Center and Université Laval, Québec City, Canada

<sup>3</sup>Institute of Oncology, Chisinau, Moldova

vsapkov@gmail.com

The design and study of well-arranged metal-containing Schiff bases with ONS – donor atoms is an interesting field of inorganic and bioinorganic chemistry. *In-situ* one pot template condensation reactions lie at the heart of the coordination chemistry. Transition metal complexes have also received a great attention because of their biological interests, including antiviral, anticarcinogenic, antibacterial and antifungal activities. In a recent study, we have concluded that the in vitro HL-60 leukemia cell growth inhibitory activity is unexpected influenced by the nature and geometric structure of copper complexes. Indeed, copper complexes containing tridentate ONS Schiff bases as well as salicylidenthiosemicarbazone have been find effective inhibitors of cell proliferation. We have started a program directed toward the synthesis of different classes of anticancer, antibacterial and antifungal agents designed with complexes of a transition metal and an organic ligand. In continuation of this approach, the present paper describes the synthesis, characterisation and in vitro evaluation of inhibitors of HL-60 cell proliferation, antibacterial and antifungal activity using about thirty novel copper nickel and zinc complexes with the salicylidenthiosemicarbazones of general formula (X)N-NH-C(S)-NH(Y) obtained from the condensation reaction of thiosemicarbazide (Y = H) or substituted 4-phenylthiosemicarbazides (Y = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>):



The composition and structure of synthesized complexes were analysed by elemental analysis, X-Ray Diffraction, IR and NMR spectroscopies, magnetochemical, thermoanalytical and molar conductance measurements. All ligands and metal complexes were tested as inhibitors of human leukemia (HL-60) cell growth. The most potent, Cu(II) complexes, have been also tested for their *in vitro* antibacterial activity against: a) Gram- positive - *Staphylococcus aureus* (Wood-46, Smith, 209-P), *Staphylococcus saprophyticus*, *Streptococcus* (group A), *Enterococcus faecalis*, Gram-negative - *Escherichia coli* (O-111), *Salmonella typhimurium*, *Salmonella enteritidis*, *Klebsiella pneumoniae*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Proteus vulgaris* and *Proteus mirabilis* and b) antifungal activity against laboratory stems *Aspergillus niger*, *Aspergillus fumigatus*, *Candida albicans* and *Penicillium*.

## ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ (V) С АЛКИЛПРОИЗВОДНЫМИ 1,2,4-ТРИАЗОЛТИОЛА-5 НА СВЕТОСТОЙКОСТЬ ДИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Кабилов Н.Г., Аминджанов А.А., Сафармамадов С.М.  
Таджикский национальный университет, Душанбе, Таджикистан  
[azimjon51@mail.ru](mailto:azimjon51@mail.ru)

Изучено влияние алкилпроизводных 1,2,4-триазолтиола-5 и комплексов рения (V) с ним на светостойкость диацетата целлюлозы (ДАЦ). Установлено, что на светостойкость ДАЦ оказывает влияние положение и количество алкильных радикалов в молекуле 1,2,4-триазолтиола-5. Определены пределы концентраций добавок, приводящие к увеличению устойчивости ДАЦ к воздействию УФ облучения с  $\lambda = 254\text{нм}$ . Рассчитаны коэффициенты светостойкости ДАЦ, содержащих различные концентрации модифицирующих добавок из числа комплексов и алкилпроизводных 1,2,4-триазолтиола-5. Показано, что с увеличением концентрации добавок их светостабилизирующий эффект возрастает. Коэффициенты характеристической светостойкости ДАЦ без добавок после 25-часового УФ облучения оказались равной 0,18. Этот коэффициент для ДАЦ содержащий 0,05% диалкилпроизводного 1,2,4-триазолтиола в этих условиях оказался равной 0,70. Сравнение этих данных даёт основание сделать вывод о том, что при 25-часовом УФ облучении введение в состав ДАЦ 0,05% производного 1,2,4-триазолтиола приводит к возрастанию коэффициента его светостойкости почти в 4 раза.

На основании проведенных исследований установлено, что комплексы рения (V) с алкилпроизводными 1,2,4-триазолтиола проявляют более высокую светостабилизирующую активность по сравнению с некоординированными лигандами. Отличительной особенностью светостабилизирующего эффекта комплексов рения (V) является то что в первые часы действия УФ облучения происходит улучшение физико-механических свойств диацетата целлюлозы. При этом на кривых зависимостей  $\delta_p = f(\tau)$  наблюдается максимум, что является нехарактерным для ДАЦ не содержащий комплексы рения (V). На этой основе сделано предположение о том что кривые зависимости  $\delta_p = f(\tau)$  могут быть использованы по их максимуму для получения ацетацеллюлозных материалов обладающие улучшенными физико-механическими показателями. Аналогичная экстремальная зависимость на кривых  $\delta_p = f(\tau)$  для диацетатцеллюлозных материалов модифицированных комплексными соединениями других металлов не наблюдается.

По совокупности результатов физико-механических и спектрофотометрических исследований предложен механизм процесса стабилизации ДАЦ к воздействию УФ облучения. Сделан вывод о том, что как комплексы рения (V) так и диалкилпроизводные 1,2,4-триазолтиола в процессе светостабилизации ДАЦ играют экранирующую роль, поскольку указанный механизм однозначно зависит от концентрации вводимой добавки. Благодаря высокими стабилизирующими свойствами производные 1,2,4-триазолтиола и комплексы рения (V) с ними могут быть использованы в качестве светостабилизаторов диацетатцеллюлозных материалов.

## ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ (V) НА НАБУХАЕМОСТЬ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Бекназарова Н.С., Аминджанов А.А.  
Таджикский национальный университет, Душанбе, Таджикистан  
[azimjon51@mail.ru](mailto:azimjon51@mail.ru)

Исследовано влияние ряда гетероциклических азот-и серусодержащих органических лигандов и комплексов рения (V) с ними на набухаемость и электрофизические свойства диацетата целлюлозы (ДАЦ). Установлено, что как некоординированные лиганды, так и комплексы рения (V) с ними способны снижать набухаемость диацетата целлюлозы в воде и в среде 1 моль/л HCl. При этом показано, что введение в состав ДАЦ добавок независимо от температуры опыта приводит к снижению величины равновесной степени набухания ( $\alpha$ , %). Снижение величины  $\alpha_p$  в большей степени наблюдается при введение в состав ДАЦ комплексов рения (V). Вычислены значения коэффициентов диффузии воды в объем ДАЦ. Показано, что величина коэффициентов диффузии независимо от температуры опыта для исходной ДАЦ имеет большее значение по сравнению с ДАЦ содержащий, как некоординированные лиганды, так и комплексы рения (V).

Исследованием влияния  $\gamma$ -радиации на кинетику набухания ДАЦ в воде показано, что при введение комплексов рения (V) и некоординированных лигандов разница в значениях равновесных степеней набухания облученных и необлученных образцов незначительны. На основании особенностей

химической структуры ДАЦ и добавок из числа комплексов рения (V) предложен механизм, объясняющий явление постоянства значений равновесной степени набухания для исходных и модифицированных образцов. Установлено, что при увеличении температуры происходит уменьшение значения равновесных степеней набухания ДАЦ в воде.

Проводились целенаправленные исследования по изучению влияния различных концентраций добавок на электрофизические характеристики ( $\rho_v$ ,  $\rho_s$ ,  $E_0$ ,  $E_{max}$ ) и время полуспада заряда ( $\tau_{0,5}$ ) с поверхности диацетатцеллюлозной плёнки после заряжения его коронным зарядом. Выявлено, что введения в ДАЦ различных концентраций добавок приводит к значительному снижению времени полуспада заряда с поверхности образцов после заряжения их коронным разрядом. При этом одновременно происходит и улучшение других электрофизических характеристик ( $E_0$ ,  $E_{max}$ ,  $\rho_v$ ,  $\rho_s$ ) полимера. Время полуспада заряда с поверхности пленок из ДАЦ не содержащих добавку комплекса оказалось равной 2 часам 11 минутам. Этот показатель при ведении минимальной концентрации комплексов (0,01%) существенно снижается. В интервале концентраций комплексов 0,01 – 1,0% величина  $\tau_{0,5}$  непрерывно снижается, а при дальнейшем увеличении концентрации добавки происходит незначительное возрастание  $\tau_{0,5}$ . Минимальное значение  $\tau_{0,5}$  - наблюдается для пленок из ДАЦ содержащих 1,0% комплексов. Наблюдается и снижение значения напряженности электростатического поля технологического поверхностного заряда  $E_0$ . Минимальное значение  $E_{max}$ ,  $\rho_v$ ,  $\rho_s$  наблюдается для образцов ДАЦ содержащих 2,0% комплексов.

Таким образом, комплексы рения (V) с серусодержащими гетероциклическими органическими лигандами способны снижать набухаемость ДАЦ в водной среде и в среде 1 моль/л HCl. Кроме того, они проявляют высокие антистатические свойства. Их можно рекомендовать в качестве добавок значительно улучшающих эксплуатационные характеристики полимерных и полимерно-композиционных материалов.

#### ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ (II) С 1,2,4-ТРИАЗОЛТИОЛОМ-5 В СРЕДЕ 6 МОЛЬ/Л НВг

Гамал А.А., Кабиров Н.Г., Амиджанов А.А.

Таджикский национальный университет, Душанбе, Таджикистан

[azimjon51@mail.ru](mailto:azimjon51@mail.ru)

Потенциометрическим методом с использованием окислительно-восстановительной системы состоящей из 1,2,4-триазолтиола-5 и его окисленной формы, исследован процесс комплексообразования меди (II) в среде 6 моль/л НВг в интервале температур 273-338К.

Установлено, что кривые образования в указанном температурном интервале с повышением температуры не изменяя своей формы (рис.1), смещаются в сторону больших значений равновесной концентрации 1,2,4-триазолтиола-5. Вычисленные значения констант образования 1,2,4-триазолтиольных комплексов меди (II) были использованы для оценки термодинамических характеристик процесса комплексообразования (табл.1).

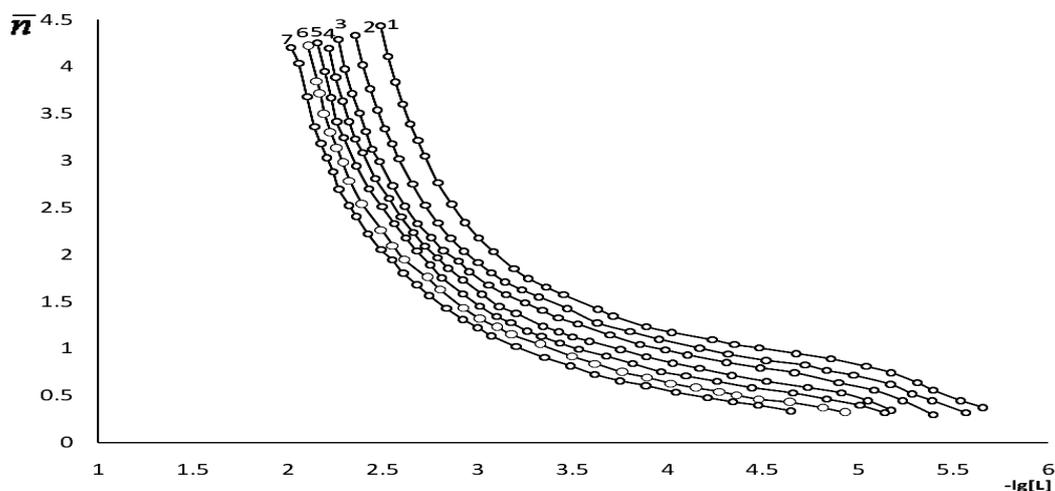


Рис.1. Кривые образования 1,2,4-триазолтиольных комплексов Cu(II) в среде 6 моль/л НВг при температурах: 1-273; 2-288; 3-298; 4-308; 5-318; 6-328; 7-338К.

Таблица 1

Значения термодинамических функций процесса образования 1,2,4-триазолтиольных комплексов меди (II) в среде 6 моль/л HBr

№	Состав соединения	-ΔH, кДж/моль	-ΔG, кДж/моль	ΔS, Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>
1	[CuL(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]Br <sub>2</sub>	35.455	28.717	-22.61
2	[CuL <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]Br <sub>2</sub>	22.090	18.423	-12.30
3	[CuL <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)]Br <sub>2</sub>	15.68	15.16	-1,74
4	[CuL <sub>4</sub> ]Br <sub>2</sub>	13.702	13.652	-0.17

Данные таблицы показывают, что с увеличением числа координированных молекул 1,2,4-триазолтиола-5 величины ΔS и ΔG становятся менее отрицательными. Этот экспериментальный факт, вероятно связан с одной стороны с уменьшением беспорядка в системе в связи с координацией 1,2,4-триазолтиола к меди (II), а с другой - с возрастанием стерических препятствий при вхождении последующих молекул 1,2,4-триазолтиола-5 во внутреннюю сферу комплексов.

### КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ РТУТИ (II) С 1-МЕТИЛ-2-МЕРКАПТОИМИДАЗОЛОМ В СРЕДЕ 0,5 МОЛЬ/Л HCl ПРИ 273-338К

Погали Д.С., Кабиров Н.Г., Амиджанов А.А.  
Таджикский национальный университет, Душанбе, Таджикистан  
[azimjon51@mail.ru](mailto:azimjon51@mail.ru)

Потенциометрическим методом исследован процесс комплексообразования ртути (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в среде 0,5 моль/л HCl в интервале температур 273-318К. Установлено, что в системе ртуть (II) ÷ 1-метил-2-меркаптоимидазол ÷ 0,5 моль/л HCl в интервале температур 273-318К последовательно образуются две комплексные формы, а с увеличением температуры от 318К до 338К образуется только одна комплексная форма. Оценка величин pK<sub>i</sub> комплексов ртути (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в среде 0,5 моль/л HCl, проводилось методом Бьеррума при полувцелых значениях функции образования (табл.1).

Таблица 1

Значения pK<sub>i</sub> 1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов Hg(II)  
в среде 0,5 моль/л HCl

T, K	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>
273	3.20	2.10
288	3.12	2.03
298	3.02	1.98
308	2.94	1.93
318	2.86	1.89
328	2.79	-
338	2.70	-

С использованием величин pK<sub>i</sub> методом температурного коэффициента были рассчитаны термодинамические функции процесса комплексообразования ртути (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом (табл.2).

Таблица 2

Значения термодинамических функций процесса образования 1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов ртути (II) в среде 0,5 моль/л HCl

№	Состав соединения	-ΔH, кДж/моль	-ΔG, кДж/моль	ΔS, Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>
1	[HgL(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub>	13.82	17.16	11.23
2	[HgL <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>	58.99	9.601	-165.75

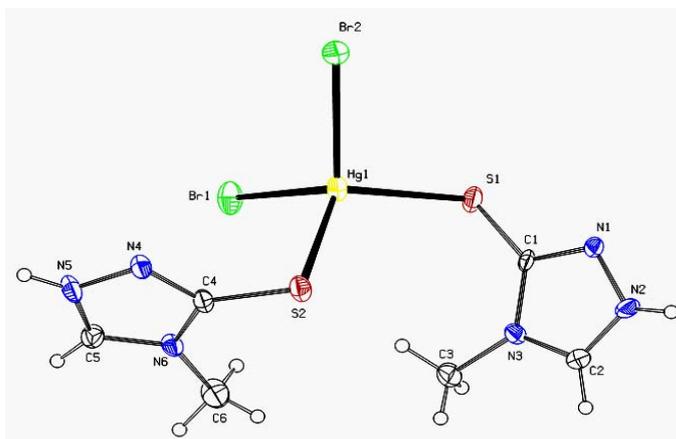
Данные таблицы показывают, что значения величина ΔS при переходе от монозамещенного комплекса к двухзамещенному значительно уменьшается, что предположительно связан с замещением молекулы воды находящегося в цис-положении к координированной молекулы органического лиганда.

## СТРУКТУРА БРОМО-4-МЕТИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛТИОЛЬНОГО КОМПЛЕКСА РТУТИ (II)

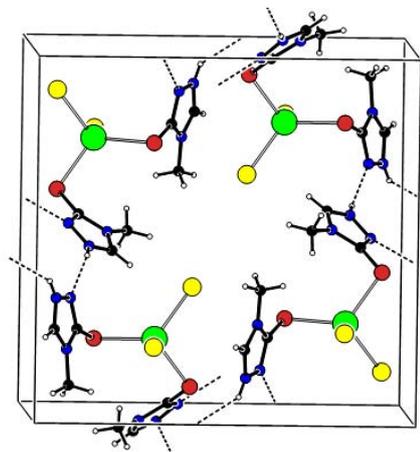
Погали Д.С., Кабиров Н.Г., Аминджанов А.А., Туйчиев Ш.Т.  
Таджикский национальный университет, Душанбе, Таджикистан  
[azimjon51@mail.ru](mailto:azimjon51@mail.ru)

Исследованы структура и некоторые физические свойства нового синтезированного комплекса ртути (II). Синтез комплекса ртути (II) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 был осуществлен в среде метанола при мольном соотношении бромид ртути (II) и 4-метил-1,2,4-триазолтиола-5 равное 1:2. Выпавший белый осадок промывали раствором метанола и перекристаллизовывали из диметилсульфоксида. По данным элементного анализа состав выделенного комплексного соединения соответствует формуле  $[\text{HgL}_2\text{Br}_2]$ . Монокристаллы бром-4-метил-1,2,4-триазолтиольного комплекса ртути (II) необходимые для рентгеноструктурного исследования выращивали из диметилсульфоксидного раствора при медленном испарении растворителя. Произведена идентификация кристаллической структуры комплекса: кристаллическая система – моноклинная, пространственная группа  $P2_1/C$ , параметры элементарной ячейки –  $a = 6,3181 \text{ \AA}$ ,  $b = 14,893 \text{ \AA}$ ,  $c = 15,235 \text{ \AA}$  и угол  $\beta = 94,708^\circ$ , объем ячейки  $V = 1428,7 \text{ \AA}^3$ , расчетная плотность кристаллов  $\rho_k = 2,746 \text{ г/см}^3$ , число формульных единиц  $Z = 4$ , коэффициент линейного поглощения  $\alpha = 16,646 \text{ мм}^{-1}$ , температура плавления  $175^\circ\text{C}$ .

На основе определения положения атомов в пространстве и тепловых факторов, длин связей и углов между ними предложена конфигурация молекулы комплекса (а), упаковка формульных единиц в ячейке (б).



(a)



(б)

## АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

### А

- |                  |   |                  |                                  |
|------------------|---|------------------|----------------------------------|
| Абакумов Г.А.    | 9,15,30,33,34,35,94,144,<br>152,255,270,349,470 | Анисимов А.В.    | 59,371, 417                      |
| Абдуллаева М.И.  | 180   | Анисимова Т.Б.   | 355                              |
| Абдулхаева М.И.  | 305   | Анкудинова П.В.  | 65                               |
| Абилова У.М.     | 268   | Анпилогова Г.Р.  | 277                              |
| Авдеева В.В.     | 44  | Антина Е.В.      | 31,42,67,107,111,<br>212,499,512 |
| Аверьянов В.А.   | 378,379   | Антина Л.А.      | 109,110,499,512                  |
| Агафонов А.В.    | 435,502,503                                     | Антипин М.Ю.     | 55,96,97,121,339                 |
| Агафонцев А.М.   | 187   | Антипин Р.Л.     | 116                              |
| Агеева Е.С.      | 397   | Антонов Г.Д.     | 123,123                          |
| Агеева Т.А.      | 13,156,465,466,467,510                          | Антонов Д.Ю.     | 492                              |
| Адонин С.А.      | 243   | Антонова А.Б.    | 57,258,294,295                   |
| Азизкулова О.А.  | 305   | Антонова Н.А.    | 447, 537                         |
| Айрапетян Д.В.   | 26,218  | Антошин А.Э.     | 475                              |
| Акимов С.С.      | 515   | Анцышкина А.С.   | 140,146,151,474                  |
| Акопова О.Б.     | 455   | Анюшин А.В.      | 68                               |
| Акопян А.В.      | 371   | Аполонская И.А.  | 47                               |
| Аксенова Ю.В.    | 512   | Арапова З.М.     | 414                              |
| Аладжева И.М.    | 174   | Арапова А.В.     | 270                              |
| Алдошин С.М.     | 9   | Ардашева Л.П.    | 510                              |
| Алейникова К.Б.  | 96,97,497                                       | Артамонова И.В.  | 277,377                          |
| Александров В.В. | 137   | Артемкина Ю.М.   | 451                              |
| Александров Г.Г. | 47,50,55,80,161,<br>177,340,436                 | Артемьева Е.С.   | 112                              |
| Алексанян Д.В.   | 58,78   | Артемьева Е.Ю.   | 106                              |
| Алексеев В.Г.    | 483   | Артюшина Е.Н.    | 397                              |
| Алексеев И.Н.    | 130   | Аругян Р.С.      | 34                               |
| Алексеев Л.С.    | 27  | Архипов Д.Е.     | 26, 158, 176                     |
| Алексеев С.А.    | 84  | Асаченко А.Ф.    | 248                              |
| Алексеева Е.В.   | 96,97   | Аскалепова О.И.  | 89                               |
| Алексеева Е.П.   | 483   | Аскеров Р.К.     | 326                              |
| Алексейко Л.Н.   | 255   | Асланов Л.А.     | 18                               |
| Алексенко В.Ю.   | 58  | Астапов А.В.     | 302                              |
| Алешин С.Н.      | 111   | Атрощенко Ю.М.   | 370                              |
| Алиева А.М.      | 288   | Афанасьев М.М.   | 96,97                            |
| Алиева Р.А.      | 268,331   | Афонин М.Ю.      | 286                              |
| Аликберова Л.Ю.  | 175   | Ахмадалиева Н.А. | 270                              |
| Алимназаров Б.Х. | 334,345   | Ашакс Я.В.       | 339,344                          |
| Алиханян А.С.    | 72,177,322,322                                  | Ашмянская Е.И.   | 311                              |
| Алферова Н.И.    | 179,426   | <b>Б</b>         |                                  |
| Алфимов М.В.     | 10,166,202,321,<br>432,468,469                  | Бабаин В.А.      | 73                               |
| Аль Ансари С.В.  | 112   | Бабкина Т.С.     | 198,532                          |
| Аль Ансари Я.Ф.  | 329   | Багатурьянц А.А. | 321,473                          |
| Альбов Д.В.      | 175,189   | Бадалов А.Б.     | 305,307                          |
| Альпер Г.А.      | 288,446   | Бадалова М.А.    | 306                              |
| Аминджанов А.А.  | 542,543,544,545                                 | Бадаукайте Р.А.  | 139                              |
| Аминева Н.А.     | 341   | Баделин В.Г.     | 328,475                          |
| Амиров Р.Р.      | 428   | Баев А.К.        | 489                              |
| Аммон Л.Ю.       | 219   | Бажина Е.С.      | 55                               |
| Ананьев И.В.     | 491   | Базанов М.И.     | 155,156,268                      |
| Ананьева Г.А.    | 156, 183  | Базякина Н.Л.    | 357                              |
| Андреев В.П.     | 260   | Байгозин Д.В.    | 443                              |
| Андреева Т.Н.    | 113, 209  | Байдина И.А.     | 179,232,342                      |
| Андрианов В. Г.  | 413   | Бакаева Ю.В.     | 302                              |
| Анисимов А.А.    | 481   | Балова И.А.      | 371                              |
|                  |   | Банковский Ю.А.  | 344                              |
|                  |   | Баранец С.А.     | 118,241                          |
|                  |   | Баранников В.П.  | 324                              |

Баранов Е.В.	152,351	Бондарева С.О.	308,309
Барановский И.Б.	385	Бондаренко В.В.	534
Барташевич Е.В.	343	Бондарь В.В.	281
Басаргин Н.Н.	210	Бонь В.В.	51,128,320
Басова Г.В.	470	Боос Г.А.	404
Басова Т.В.	158	Борзова Н.В.	493
Баталов В.И.	343	Борисов А.В.	201
Баташев С.А.	378, 379	Борисов А.Н.	510
Бауков Ю.И.	26,158,176,218,253	Борисов Ю.А.	365
Баулин В.Е.	329,523	Борисова К.В.	201
Баулина Т.В.	64,406	Борисова Н.Е.	73,226,258
Бахманова Ф.Н.	331	Бородин А.О.	39
Баширов Д.А.	196	Бородкин Г.С.	152
Беззубов С.И.	412, 418	Боронин А.И.	158
Безкишко И.А.	64	Боурош П.Н.	74,323
Безуглый С.О.	125	Бочарова В.В.	359
Бейрахов А.Г.	178,384	Бочкарев Л.Н.	349, 470
Бекназарова Н.С.	542	Бочкарев М.Н.	152
Беликов П.А.	185	Бочкова О.Д.	14
Белов А.С.	224,391	Бошкаева А.К.	329
Белов Д.С.	491	Бояринова Е.С.	515
Белова М.В.	360	Боярская И.А.	89
Белоглазкина Е.К.	116,207,208,496,539	Боярский В.П.	89, 356,374
Белоглазова А.Л.	416	Бравая Н.М.	363, 365, 388
Белоплицев А.Ю.	255	Брегадзе В.И.	422
Белоусова О.Л.	442	Бреславская Н.Н.	341
Белоусова О.Н.	43	Брылев К.А.	251
Белых Л.Б.	367, 379	Бубнов В.П.	507
Беляев А.Н.	141,221,227,228,229, 230,231,234,312	Бубнов М.П.	94,270
Беляков С.В.	147,339	Бубнов Ю.Н.	19, 498
Берберова Н.Т.	105,255, 447, 537	Будагова Р.Н.	180
Бердникова Д.В.	210, 431	Будникова Ю.Г.	362
Бережницкая А.С.	133	Буков В.А.	84
Березин Д.Б.	324, 399	Буков Н.Н.	234,235,291,292
Березин М.Б.	107,110, 499, 512	Буланов А.О.	185
Бессонова Ю.А.	144	Булхак И.	316,323
Биляченко А.Н.	68	Бульчев Б.М.	365, 388
Бичан Н.Г.	214	Бульмага П.И.	245
Бобомуродов Б.Э.	346	Бумагин Н.А.	491
Бобрицкая Е.В.	443, 510	Бурилов В.А.	14
Бобылева А.А.	481	Бурковская Н.П.	161
Богданов А.А.	455	Бурлов А.С.	121,122,125,146, 151,152,164
Боголицын К.Г.	416	Бурмакина Г.В.	294,295
Богомяков А.С.	36,38,39,47,94,95, 101,125,135,136, 177,401,402	Бурмистров В.А.	116,474
Боденштайнер М.	499	Буров О.Н.	488
Бодрин Г.В.	64	Буслаева Т.М.	32,471
Боева М.К.	341	Бусыгина Т.Е.	408
Бойко А.Н.	421	Бутусов О.Б.	364
Бокач Н.А.	14,304,355,356,369	Бухаров М.С.	73,227
Болд В.	323	Бухтиярова Г.А.	426
Болдишор А.	323	Быков А.Ю.	70
Болотин Д.С.	356	Быков М.В.	360
Болтачева Н.С.	215	Быкова В.В.	156,183
Бондарев Н.В.	282,283	Быликин С.Ю.	26
Бондарев С.Н.	282,283	Быховская О.В.	174
Бондарева Л.П.	462, 463	Бычкова С.А.	336
		Бычкова Т.И.	402,414
		Бюхнер Б.	64

**В**

Вавилина Н.Н.	255
Ваганова Л.Б.	434
Валаева В.Н.	248
Валькова Л.А.	518, 519
Вандышев В.Н.	452
Варбанец Л.Д.	453, 493
Варгафтик М.Н.	76, 385
Варзацкий О.А.	10,19,239
Василевский С.Ф.	38
Васильев А.Д.	57,295, 441
Васильченко И.С.	121,152
Ваулина Д.Д.	230
Вашурин А.С.	500
Вашурина И.Ю.	392
Ващенко А.А.	523
Ведерников А.И.	10,468,469,471,473,534
Ведь В.Е.	506
Велешко А.Н.	460
Велешко И.Е.	460
Велигжанин А.А.	114
Венедиктов Е.А.	154
Венковский Н.У.	245
Верпекин В.В.	57,294
Вершинина И.А.	535, 536
Викрищук А.Д.	508
Викрищук Н.И.	508
Винниченко Г.М.	61
Виноградов А.В.	502
Виноградов В.В.	435, 502
Виноградова Е.В.	28
Винокурова Л.Н.	170
Вировец А.В.	68,125,130,146, 152,164, 537
Висич А.Н.	439
Вовк М.В.	128
Вовкотруб Э.Г.	3,94
Вовна В.И.	61,189,194,256,271, 272,287
Войт Е.И.	284
Войциховская С.А.	487
Волков С.В.	10,51,118,134,241,320
Волкова А.М.	400
Вологжанина А.В.	119,391
Володяева А.В.	504
Волошин Я.З.	10,19,119,224,391,498
Волчкова Е.В.	32
Вольнкин В.А.	291
Воробьев А.Б.	88
Воробьева Т.С.	116
Ворожцов Д.Л.	152
Воронова М.И.	440
Воротынцев М.А.	478
Воскобойников А.З.	248,395
Воскресенская О.О.	410
Вотинова Н.А.	514, 515
Врочинський С.Л.	520
Вьюгин А.И.	107,109,110

**Г**

Гавриленко В.В.	325
Гаврин С.А.	210
Гавричев К.С.	117
Гагиева С.Ч.	365, 388
Гадалова О.Е.	388
Гайфулин Я.М.	50,118
Галаев А.Б.	364
Галанин Н.Е.	204, 392
Галеева А.И.	484
Галимзянова Л.Р.	408
Галкин В.И.	120, 389
Галкин М.В.	275
Галяметдинов Ю.Г.	484, 531
Гамал А.А.	543
Гамов Г.А.	285
Ганбаров Д.М.	493
Гапоник П.Н.	455
Гапоник П.Н.	96,139,209
Гарбузова И.А.	91,200
Гарновский А.Д.	121
Гарновский Д.А.	121,122,125,146,151,164
Гатаулина А.Р.	184
Гафуров Б.А.	306
Гаязова Р.Р.	273
Гельфанд Н.А.	397
Герасименко А.В.	86,87,423
Герасимова Л.С.	312
Герасимова О.А.	464
Герасимчук А.И.	310,520
Гессе Ж.Ф.	47
Гехман А.Е.	11,394
Гилязетдинов Э.М.	73,227
Гиляр Р.	28
Гиматдинова Э.Н.	402,414
Гладышевский Р.Е.	118,241
Глазкова М.Е.	156,467
Глазунов А.В.	183
Глибин А.С.	518, 519
Глинина А.Г.	406
Глинская Л.А.	187
Гнатюк-Данильчук Л.П.	449, 450
Годовиков И.А.	64,479
Годунов Е.Б.	277,377
Гоева Л.В.	43,44
Голеня И.А.	421
Головко Д.А.	157
Головнев Н.Н.	80,318,441
Головченко Л.А.	398
Голубев Д.В.	175
Голубева А.С.	182
Голубчиков О.А.	48,398,536
Голубятникова Л.Г.	277
Гольдберг А.Е.	52,82
Голяков А.М.	510
Горбачев Е.В.	533
Горболетова Г.Г.	268,416
Горбунов А.И.	439
Горбунова Ю.Г.	28,54
Горбунова Ю.Е.	45,115

Горичев И.Г.	277,377, 419	де Векки А.В.	372
Горнухина О.В.	535, 536	де Векки Д.А.	83,368, 399, 400
Горунова О.Н.	492	Дегтярик М.М.	113,114
Горшкова Е.А.	201	Дедков Ю.М.	414, 415
Гостева А.Н.	148,429	Дементьев А.И.	322
Гоцко М.Д.	358	Демерлий А.М.	379
Граждан К.В.	285	Демешко С.	405
Грачёва Е. В.	490	Демидов В.Н.	153
Грачева Ю.А.	430	Демченко П.Ю.	118,241
Гращенков Д.В.	364	Дергачев И.Д.	318
Гребенников В.М.	461	Деревеньков И.А.	380, 397
Гребенюк А.Г.	194	Дереза П. Ю.	494
Гресь А.Т.	182	Державец Ю.С.	528
Гржегоржевский К.В.	486	Дж. Джимбастьяни	267
Григорова Е.В.	462	Джалаладинов Ф.Ф.	493
Григорьев А.Н.	526	Джеваков П.Б.	165
Григорьев И.С.	99	Джураев Ш.	270
Григорьев Ю.А.	128	Дзиева А.Э.	44
Григорьев Ю.В.	113,114,209	Дзюба В.И.	25,217
Григорьева И.М.	113,114	Дзюба К.А.	531
Гридчин С.Н.	268,416, 508	Димогло А.С.	349
Гриневич А.	315	Дмитриева С.Н.	32,471,473,534
Гриша А.С.	372	Доброхотова Е.В.	276
Гришин Д.Ф.	434	Доброхотова Ж.В.	82,117,124,177,322,456
Гришин Ю.К.	492	Долганов А.В.	239,459, 460, 498
Гришина Е.П.	316,317	Долгушин Ф.М.	27,55,338,339,369,374
Громов С.П.	10,32,166,432,468, 469,471,473,534	Долженко В.Д.	418
Груздев М.С.	108,181,182	Долин С.П.	11,341,394
Грюнер С.В.	26,218	Домонов Д.П.	148,429
Грязнова Т.В.	362	Дорофеева В.Н.	56,133
Губарев Ю.А.	266,500	Дорошенко М.Н.	310
Гудзенко Е.В.	493	Доценко А.А.	271
Гудима А.О.	132	Дресвянников А.Ф.	85
Гулакова Е.Н.	420, 431, 479, 520	Дроздова Н.И.	517
Гулевская А.В.	488	Дружков Н.О.	138,152
Гулиева Н.Н.	327	Дубова Л.Г.	485
Гуляев Р.В.	158	Дубына А.М.	137
Гунина М.А.	341	Дударева Г.Н.	409
Гурьева Я.А.	130	Дудина Н.А.	42
Гусев А.Н.	340	Дудкина Е.Н.	311
Гусев В.Ю.	118	Дудко А.В.	177
Гусева Г.Б.	42,107,109,110,499,512	Дунина В.В.	492
Гусева Е.В.	408	Душина С.В.	285
Гусева О.В.	467	Дыбцев Д.Н.	426
Гусейнов Э.Р.	180	Дышин А.А.	532
Гуцул Т. Д.	349	Дьячихин Д.И.	27
Гущин П.В.	427	<b>Е</b>	
<b>Д</b>		Евдокимов Д.В.	73,226
Давидович П.Б.	221	Евстигнеева Е.М.	259
Давидович Р.Л.	284	Евстифеев И.С.	136
Давыдов В.В.	393	Егоров А.М.	222,223,224,249,412
Давыдова О.А.	167	Егоров Г.И.	302
Далецкий В.А.	100	Егоров Е.Н.	133
Даминова Ш.Ш.	220,335,346,526	Егорочкин А.Н.	318
Данилеску О.	316	Ежова Ж.А.	524
Данилова Е.А.	149	Езерницкая М.Г.	365
Дас Гупта Н.В.	529	Елина В.В.	504
Даулеткалиева С.С.	337	Елисеева О.В.	532
Дашкова Е.А.	412	Елистратова Ю.Г.	14
		Емелина А.Л.	117

Емельянов В.А.	179	Зейналов С.Б.	180
Енакиева Ю.Ю.	28,54	Зейналова И.И.	511
Еременко И.Л.	22,47,50,52,55,56,82, 124,133,136,161,177, 217,340	Зейтагян Г.М.	34
Еремин А.В.	141,229,230,231,312	Зелевец Л.Е.	170
Ермолаев А.В.	58	Зелинский Г.Е.	224
Ермолина Е.Г.	425	Зефирова Н.В.	496
Ерошкина Е.А.	73,219	Зибарев А.В.	196
Ершов А.Ю.	112	Зималиев М.В.	120,275
Есерепова И.А.	435	Зиминов А.В.	84
Есина Н.Я.	147	Зимонин Д.В.	294,295
Есназарова Г.Л.	205,206	Зинкичева Т.Т.	85
Ефименко И.А.	28,65,200	Зиновьева В.А.	478
Ефимов Н.Н.	55,82,133,136,217,516	Зинченко Е.Н.	497
Ефимова И.С.	290	Зиятдинова А.Б.	428
Ефимова С.В.	154,155,156	Змейкин А.А.	497
Ефимович В.А.	121	Зоиров Х.А.	305
<b>Ж</b>		Золотарь Р.М.	398
Железнова Л.И.	310,520	Золотов Ю.А.	12
Жижин А.А.	381	Зорина Е.Н.	50
Жижин К.Ю.	19,20,70,100,369, 514,515	Зотова М.А.	382
Жижко П.А.	381	Зубавичус Я.В.	125,146,152,164,329
Жиляева Е.И.	531	Зубенко Ю.С.	398, 491
Жихарев И.В.	142	Зыбина Е.В.	135
Жора Е.И.	245	Зык Н.В.	116,207,208,496,539
Жубриков А.В.	275	Зявкина Ю.И.	73,227,428
<b>З</b>		<b>И</b>	
Задорожная А.Н.	525	Иванов А.В.	85,86,104,203,226, 423,441
Заева А.С.	104,423	Иванов В.К.	103
Заиров Р.Р.	14	Иванов К.В.	503
Зайдман А.В.	62	Иванов М.А.	203
Зайцев Б.Е.	128	Иванова С.С.	242
Зайцев И.С.	534	Иванова Ю.Б.	446
Зайцев К.В.	165,199,389	Иванюха Л.М.	443
Зайцев С.Ю.	420, 534	Ивахненко Е.П.	121
Зайцева Г.С.	165,199,389	Ивашкевич А.Н.	448
Зайцева И.С.	282,283	Ивашкевич Л.С.	139
Зайцева С.В.	92	Ивашкевич О.А.	114,455
Залевская О.А.	130	Иващенко Е.Н.	179
Замалютин В.В.	189	Игнатов П.А.	193
Занин И.Е.	96,97	Иевлев В.М.	497
Запевалов А.А.	204	Изатиллаев Н.А.	346
Зариня И.В.	147	Измер В.В.	395
Зарубин Д.Н.	381	Изотов А.Д.	419
Зарума Д.Э.	339,344	Икбал З.	78
Заузолкова Н.В.	47,124,217	Ильин А.А.	227
Захаркин Л.И.	325	Ильин А.Н.	73
Захаров А.В.	73	Ильин Е.Г.	178,384
Захаров А.Г.	20,521	Ильин И.Ю.	513
Захаров И.И.	281	Ильин М.А.	342
Захаров Н.А.	524	Ильина И.Г.	444, 484
Захарова Г. В.	266	Ильина М.А.	399
Зборовский Ю.Л.	128	Ильницкая Е.Л.	25
Звездина С.В.	278,279	Илюхин А.Б.	128,456
Зверева О.С.	242	Илякина Е.В.	35
Звиедре И.И.	147	Иорбалиди А.А.	311
Зданович С.А.	92	Исаева В.А.	47,216
Зейналов Н.А.	286,382	Исаева Э.Л.	292
		Исакова И.В.	537
		Исаченков Н.А.	280

Исляйкин М.К.	149	Киселев М.Р.	474
Исмаилова Т.А.	288	Киселев С.Е.	284
Исмоилова М.А.	301	Киселев Ю.М.	412, 418
Ишуткина М.В.	294	Киселев Ю.М.	46,75,412,418
Ищенко А.В.	426	Кискин М.А.	47,50,52,56,82,122,124, 133,136,161,340
Йонушаускас Г.	420, 431, 520		
<b>К</b>		Кишка Д.	323
Кабин Е.В.	179	Клапшина Л.Г.	99
Кабиров Н.Г.	542, 543, 544, 545	Клементьева С.В.	15,305
Кадилова З.Ч.	270,313,527	Клерак Р.	74,76
Казаков И.В.	499	Клецкий М.Е.	488
Казаков М.В.	170,171,172	Клецков А.В.	398
Казакова Т.А.	414, 415	Климочкин Ю.Н.	374
Казарян А.Г.	34	Клюева М.Е.	315
Казачек М.В.	61	Князев А.А.	531
Казиев Г.З.	350	Ковалев В.В.	45,115
Казымова М.А.	150	Ковалева Ю.А.	216
Каламбетова Л.С.	145	Коваленко Е.А.	191
Калинин Н.К.	392	Коваленко К.А.	426
Калинников В.Т.	524	Коваль В.В.	304
Калиновская И.В.	525	Коваль Е.М.	524
Камалов Г.Л.	12	Коваль Л.И.	25
Камалов Г.Л.	12,383,407,408	Ковальчук Т.В.	182
Камкин Н.Н.	322	Ковальчукова О.В.	127,128
Кандрашина Т.Ф.	501	Ковтунова Л.М.	104
Каневская П.В.	137	Коган В.А.	69,89,162,163,186, 292,488
Канищева А.С.	178		
Капранов А.А.	199	Кодесс М.И.	204
Карандашев В.К.	49	Кожарова Л.И.	288
Карасик А.А.	427	Кожуховская Г.А.	145
Кареев И.Е.	507	Козачкова А.Н.	177
Каримов Д.Р.	324	Козицына Н.Ю.	76,395
Карлов С.С.	165,199,389	Козлов А.В.	242
Карпов А.В.	267	Козлов В.А.	58,78
Карпов М.В.	229	Козлова А.Д.	70
Карпова Е.И.	189	Козлова Е.В.	480
Карпова Ю.Г.	155	Козловский Е.В.	108,109,336,480
Касимов Ш.А.	334,345,346	Козюхин С.А.	52
Касумова Н.А.	180	Койфман О.И.	13,78,92,116,154,155, 156,433,443,465,467, 494,510,518,518,519
Касьяненко Н.А.	455		
Катаев В.Е.	64	Кокарева Е.А.	188,294
Катаева О.Н.	35,64	Кокина Т.Е.	187
Катровцева А.В.	336	Кокунов Ю.В.	45,115
Качаев Р.Т.	292,314	Кокшарова Т.В.	140
Качоровская О.П.	194	Колечко Д.В.	207,233, 238
Келбышева Е.С.	365	Колкер А.М.	181,182
Кетков С.Ю.	60,280,305	Колоколов Ф.А.	207,233,235,237,238
Кильдеева Н.Р.	460	Колосов Н.А.	388
Ким Д.Г.	343	Колосова О.Ю.	520
Кинду М.Ф.А.	245	Колотилов С.В.	56,133
Кинжалов М. А.	374, 371	Коляда М.Н.	537
Киреева Е.Г.	485	Комиссаров А.А.	272
Киреенко М.М.	165	Комиссаров Г.Г.	487, 530
Кирик С.Д.	40,41,145	Комов К.Н.	439
Кириллина Ю.В.	538	Коновалов А.И.	14
Кирин В.П.	286	Конченко С.Н.	40,63,196,249,513
Кириченко Е.Н.	258	Коншин В.В.	106
Кириченко О.А.	350	Коншина Дж.Н.	106
Кирута Н.В.	341	Конькова Т.С.	88
Киселёв М.Г.	195,446,473,532,533		

Копылова Т.Н.	512	Кудлаев А.О.	389
Копысов В.Н.	202	Кудрякова Н.О.	316
Корлюков А.А.	26,53,158,176,218	Кужаров А.А.	528
Корнев А.Н.	376	Кузаков А.С.	300
Корнеева Е.В.	85	Кузмина Е.Л.	188,269
Корниенко Т.С.	62	Кузнецов А.В.	198,532
Коровин А.Ю.	175	Кузнецов В.А.	227,228
Коровин Ю.В.	175,425	Кузнецов М.Л.	427
Коровникова Н.И.	137	Кузнецов Н.Т.	8,19,20,43,44,70,193, 251,265,497,507,514, 515,518
Королев В.В.	20,521	Кузнецова Г.Н.	80
Королев Д.В.	20,521	Кузнецова О.В.	94,318
Корольков И.В.	187	Кузнецова Р.Т.	425,499,512
Коропчану Э.	323	Кузьменко Т.А.	152
Коротаев Е.В.	158	Кузьмина И.А.	319
Коротеев П.С.	82	Кузьмина Л.Г.	10
Коротков Л.А.	73,219	Кузьмина Л.Г.	10,431,468,469,471,473
Короткова Е.Н.	451	Кузьмина Н.Л.	404
Короченцев В.В.	189,256,271,272	Кузьмина Н.П.	71,72,523,526,528,535
Корсаков И.Е.	260	Кузьяев Д.М.	152
Корсакова Н.В.	414	Кукушкин В.Ю.	14,355,356,369,374,427
Коршунова Е.В.	146,151,152,164	Кулакова Ю.С.	482
Костенко Е.С.	234	Куликова Д.И.	343
Костин Г.А.	39	Куликова Д.М.	343
Костина Э.Т.	36,101	Кулинич В.П.	139
Костюк С.В.	389	Кульгешкина Е.К.	273,274,276
Котельников А.И.	507	Кулябин П.С.	248
Котельникова Р.А.	507	Кумеев Р.С.	288,477
Котиков Д.А.	113	Кункурдонова Б.Б.	172,173
Котова О.В.	523	Курамшин А.И.	20,275,389
Коцербуба В.А.	383,407, 408	Курандо С.В.	40
Кочергина Л.А.	476	Курасова М.Н.	147
Кочерова Т.Н.	38	Куратьева Н.В.	39
Кочетков К.А.	492	Курбанов А.В.	31
Кочетов А.Н.	102	Курмаев Д.А.	88
Кочнев В.К.	265	Курмангажи Г.	385
Кочура Д.М.	141,230	Курносов Н.М.	75
Кошевой И. О.	490	Куропатов В.А.	15,305
Кошиенко Ю.В.	22,125	Куроختина А.А.	354
Крайкивский П.Б.	358, 359	Курчавов Н.А.	471, 473
Крамарова Е.П.	26,158,176,253	Кутырев Г.А.	184
Краснокутский Е.В.	506	Кутырева М.П.	184,470
Краснякова Т.В.	142	Кучаев Е.А.	83
Крестьянинов М.А.	440	Кучин А.В.	130,458
Кривенцева Л.А.	406	Кушан Е.В.	246,247,407,408,491
Криволапов Д.Б.	35	<b>Л</b>	
Кривоногих Т.С.	108,109	Лавренов И.В.	526
Критченков И.С.	494	Лавренова Л.Г.	38,100,398
Крупеня Д. В.	494	Лазарев Н.М.	144
Крупин А.	531	Лазарева Н.В.	399
Крутиков А.А.	73	Лазареску А.Г.	232
Крутова О.Н.	476	Лампека Р.Д.	202
Крылова Л.Ф.	104	Лапаев Д.В.	531
Крысь Ю.И.	97	Лапшин В.Б.	455
Крючкова Н.А.	158	Лапшин С.В.	482
Ксенофонтов А.А.	109	Ларина Е.В.	354
Куанышева Г.С.	337	Ларионов С.В.	25,187
Кубасов А.С.	514	Лебедев А.Ю.	119
Кувшинова Е.М.	243	Лебедева Н.Ш.	260,266,437,500
Кувшинова С.А.	474, 494		
Кудашова А.М.	275		

Лев О.	275,540
Левицкий О.А.	478
Левченко О.А.	383, 407, 408
Левченков С.И.	508
Левченков С.И.	89,125,152,162,163,186
Леденков С.Ф.	452
Лейтес Л.А.	27
Леканова Н.Ю.	99
Лемен А.	28
Лённеке П.	64
Лепнев Л.С.	523
Лермонтов А.С.	47,50,124,217
Лермонтов С.А.	475
Лермонтова С.А.	99
Лешок А.А.	80,318
Ливанцов М.В.	160
Ливанцов М.В.	492
Ливанцова Л.И.	60
Лидер Е.В.	38,398
Линко Р.В.	393
Липунов И.Н.	62
Лисицын Л. А.	369
Литвиненко В.Э.	449
Литке С.В.	112
Лобазова И.Е.	431
Лобанов А.В.	487, 530
Лобанова Л.Л.	22
Лобова Н.А.	469
Логвиненко В.А.	426
Логина Н.В.	182
Логина О.Н.	375
Лойм Н.М.	365
Локшин Б.В.	20,212,213,214,253, 303,445,521
Лосев В.Н.	293
Лосева О.В.	86,423
Лузянин К.В.	355
Луков В.В.	69,89,162,163,185, 186,292
Луковская Е.В.	481
Лукоянов А.Н.	79
Лукоянова О.В.	376
Луценко А.А.	416
Луценко И.А.	87,441
Луценко О.Г.	398
Лучкова И.А.	147
Лыпенко Д.А.	166
Лысенко К.А.	72,73,121,260,347, 492,535
Лысенко Н.О.	516
Лыткин А.И.	449
Львов И.Б.	61,194,272
Любимова Т.Б.	370
Любимцев А.В.	78,466
Любов Д.М.	267,279
Любовская Р.Н.	531
Лютина Е.С.	247
Ляхов А.С.	139,209

## М

Магдесиева Т.В.	478
Магеррамов А.М.	331
Маевский О.В.	89,162,163
Мажуга А.Г.	116,207,208,496,539
Мазалов Л.Н.	158
Мазуренко Е.А.	310
Мазуренко Е.А.	520
Майер Г.В.	425
Майер Ф.	405
Майзлиш В.Е.	154,188,269
Макаревич А.М.	72,528,535
Макаренко И.Г.	224
Макаренко Ю.Д.	293
Макаров Д.М.	302
Макаров С.В.	380, 433
Макарова Л.А.	150
Макарова С.П.	212
Макотрик Т.А.	132,133
Максаков В.А.	286,380
Малага У.М.	147
Малеева А.В.	434
Малинина Е.А.	44,251
Малкерова И.П.	72,177,322
Малкова О. В.	413
Малькова Е.А.	260
Мальцев Е.И.	166
Мальцева О. В.	457
Малясова А.С.	188,294
Мамардашвили Г.М.	37,446
Мамардашвили Н.Ж.	278,279,288,424, 440,446,457
Мамедова А.Т.	327
Манин Н.Г.	509
Манорик П.А.	159,461
Марданова В.И.	331
Маренин К.С.	187
Маркина О.В.	79
Марков А.А.	11,394
Мартусевич А.К.	495
Мартынова И.А.	71
Марфин Ю.С.	67,212
Марцинко Е.Э.	29,129
Марьясина С.С.	418
Марюнина К.Ю.	36
Маслова О.В.	405
Масоуд С.М.	478
Матвеев Д.А.	358, 359
Матвеев Е.Ю.	514, 515
Матвеев С.В.	64,406
Матвеева А.Г.	64,406
Матвеева А.С.	83
Матвеева Е.В.	49
Маттеоли Е.	319
Матюхова С.А.	222,223,224,249,412
Матюшин Ю.Н.	88
Махаев В.Д.	365
Махиня А.Н.	342
Махмудов Ф.Т.	511

Мацелюх Е.В.	493	Молостова Е.Ю.	531
Мащенко С.А.	146,164	Молчанов. А.С.	452
Медведев А.Г.	275	Монахов И.О.	465
Медведев А.М.	520	Моргунов Р.Б.	9
Медведева М.Л.	62	Мороз Ю.С.	421
Медков М.А.	66	Морозов А.Г.	362
Межевой И.Н.	475	Морозова Л.В.	442
Меленчук Т.В.	149	Мосалкова А.П.	96
Мелешонкова Н.Н.	458, 485	Москалёв М.В.	362
Мелник Е.	316	Москвин А.В.	332,333
Мельник А.К.	232	Моторина Е.В.	212,213
Мельник Е.А.	199	Моторнова М.С.	82
Мельников А.С.	494	Муксинова Д.А.	118
Мельников В.В.	444	Мулагалеев Р.Ф.	40,41
Метелица А.В.	125	Мурадян В.Е.	507
Мешалкин В.П.	364, 505, 506	Муринов Ю.И.	277, 308,309
Мещерякова И.Н.	30,105	Мусихина А.А.	222
Милаева Е.Р.	21,430,458,459,460, 464,472,485	Мустафина А.Р.	14
Милордов Д.В.	389	Мутузова М.Х.	237
Мильцов С. А.	369	Мухаметзянова А.Р.	184,470
Милоков В.А.	35,64	Мухина А.Е.	67
Минаева Н.А.	28,396	Мухтаров А.Ш.	73
Миначева Л.Х.	29,129	Мушенок Ф.Б.	9
Миндич А. Л.	369	<b>Н</b>	
Минин В.В.	47,55,130,136,217,516	Назаренко М.А.	235
Минкин В.И.	261,263,304	Назмутдинов Р.Р.	85
Миняев Р.М.	261,263,304	Наймушина И.В.	390
Мирзаев И.Ж.	334	Насири Ф.М.	288
Мирная Т.А.	142	Наслузов В.А.	258
Миронов В.С.	263	Насриддинов С.К.	307
Миронов Ю.В.	50,58,118,241,251	Насруллоева Д.Х.	306
Мирочник А.Г.	194,211,255	Наумов В.В.	216
Мирошник Л.В.	137	Наумов Н.Г.	251,441
Мирошникова Т.А.	114	Нгуен Динь До	127
Мирошниченко Е.А.	88,198,532	Негребецкий В.В.	26,158,176,253
Мирсаидов У.М.	306	Нездойминога Д.А.	526
Мисько О.И.	360	Нелюбина Ю.В.	58,174
Митилинеос А.Г.	443	Немилова М.Ю.	484
Митин А.С.	305	Нефёдов С.Е.	12,28,76,246,247,353, 385,407,408,491
Митченко С.А.	143	Нижник Я.П.	307
Михайлов А.А.	82,199,540	Никипелов А.С.	362
Михайлов В.А.	189	Никитин О.М.	478
Михайлов В.Н.	371	Никифоров М.Ю.	288
Михайлов Д.Ю.	362	Никифорова М.Е.	55,161
Михайлов И.Е.	508	Николаев А.А.	389
Михайлов О.В.	150,240	Николаева О.И.	467
Михайлов Ю.Н.	178,384	Николаевский С.А.	122,125
Михайлова А.В.	516	Николин А.А.	26,158,176,253
Михалев О.В.	484	Никольский В.М.	313,477
Михеев С.В.	377	Никоноров В.В.	460
Мищенко А.В.	162	Нифантьев Э.Е.	64,406
Мищенко Д.В.	507	Ниязбекова А.Б.	337
Мищикина Е.А.	32	Новиков В.В.	119
Мовсумов Э.М.	326,327,347	Новикова А.Н.	223
Можжухина Е.Г.	212,521	Новикова Г.В.	273
Моисеев И.И.	11,76,385,394,395	Новикова О.П.	160
Моисеева А.А.	116,539	Новоторцев В.М.	22,47,56,82,161,177,199, 217,275,456,540
Моисеева Н.И.	11,394	Норицын С.И.	225
Молдагулова Н.Е.	284		

Носова В.М.	200	Панюшкин В.Т.	233,234,237,291, 292,487
Нуждин А.Л.	426	Папахин А.А.	188
Нуранеева Е.И.	107	Пардаев О.Т.	220
Нурматов Т.М.	61,501	Пардаев О.Т.	334,335,345,346,526
<b>О</b>		Парпиев Н.А.	270,313,527
Оболенцева О.А.	128	Парфёнова И.А.	156
Обухова А.Ю.	189	Пасечник Л.А.	289
Овечкина Н.М.	512	Пасечник М.П.	64
Овсянникова Д.В.	463	Пасынский А.А.	438
Овчаренко В.И.	36,94,95,401,402,472	Паутова А.К.	484
Овчаренко В.О.	101	Пахоменко А.Н.	311
Овченкова Е.Н.	303,445	Пахомов П.М.	483
Овчинникова Н.А.	396	Пахомова Т.Б.	153
Огарков А.И.	52	Пашенко Л.Л.	198,532
Огиенко М.А.	63	Пашина Ю.А.	246
Огилько Г.В.	87	Первова И.Г.	62
Огородникова Н.П.	145	Перегудов А.С.	431, 479
Одинец И.Л.	49,58,78,174	Перегудов Ю.С.	302
Омарова Р.А.	179,329	Пересыпкина Е.В.	38,537
Оранский Д.В.	239	Пестов А.В.	190
Орлов А.В.	392	Петкевич С.К.	398, 491
Орлова Е.А.	150	Петренко П. А.	349
Орлова И.М.	178,384	Петров А.В.	156
Орлова Л.А.	505	Петров А.И.	80,273,318
Орлова С.И.	472, 485	Петров Б.И.	144
Орысык В.В.	128	Петров О.А.	188,269
Орысык С.И.	51,128	Петров П.А.	249
Осинцева С.В.	338	Петрова Ж.С.	481
Осипов Р.А.	189	Петрова Л.А.	365
Осипов С.Н.	382	Петровский П.В.	174,338
Осипова В.П.	181,537	Петровский С.К.	359
Осипова Г.В.	465	Петросян В.С.	160,218
Осипович Н.П.	182	Петросянц С.П.	456
Оскотская Э.Р.	210	Петроченкова Н.В.	211
Оспанов Х.К.	179	Пехньо В.И.	25,51,128,134,177
Островский В.А.	304	Пехтерева К.В.	84
Остроушко А.А.	486	Печ Л.Я.	339
Осьмушко И.С.	189,256,271,287	Печенюк С.И.	148,282,429
Офлиди А.И.	233,235	Печникова Н.Л.	466
Охлобыстин А.О.	373	Пикула А.А.	238
Охлобыстина А.В.	373	Пилипенко Г.П.	103
Ощепков М.С.	59	Пименов Ю.Т.	537
<b>П</b>		Пименова А.М.	316
Паламарчук О.В.	74,76,244	Пирогова А.Н.	291
Павленко Н.И.	57	Писарева И.В.	27
Павлищук В.В.	56	Писковой Р.А.	395
Павлова И.С.	62	Пискунов А.В.	9,30,33,105,434
Павлова Н.А.	34	Платонова Е.О.	349
Павлова О.В.	157	Платонова Т.П.	170
Павловец В.В.	485	Плевина Е.В.	440
Падалка С.Д.	207	Плетнев И.В.	484
Пайвин А.С.	225	Плешкова Н.В.	451
Палкина К.К.	102	Плюснин П.Е.	39,232,502
Панин А.Н.	363	Пляшкевич В.А.	158
Панина Н.С.	312	Погали Д.С.	544, 545
Панкратов Д.А.	46,114	Погорелая Л.М.	461
Панкратов Д.В.	419	Поддельский А.И.	9,34,35,255,447,537
Панмна Н.С.	141	Подобедов Р.Е.	28,200
Панова Т.И.	442	Подъячев С.Н.	402, 414
Панова Ю.С.	376		

Позин С.И.	166	Рожков А.В.	470
Полозов Г.И.	182	Романенко Г.В.	36,94,95,101,104, 401,402
Полуляхова Н.Н.	464	Романенко Ю.В.	467
Полунин Р.А.	56	Романова В.С.	507
Полякова И.Н.	44,251	Ромашкина Р.Б.	539
Полянская Н.А.	393	Россин А.	267
Поляченко Л.Д.	311	Ротов А.В.	47,217
Поляченко О.Г.	311	Рубайло А.И.	57,294,295
Пономаренко А.Г.	151	Рудина Н.А.	426
Попов В.С.	507	Рудницкая О.В.	273,274,276
Попов Л.Д.	69,89,162,163,185, 186,508	Рузматова Г.К.	307
Попова Е.А.	304	Рукк Н.С.	189
Попова Н.Р.	416	Румянцев Е.В.	31,67,111,212,473
Попова С.С.	516	Румянцева Е.В.	460
Попова Т.В.	297	Русакова Н.В.	133,175,425
Попова Т.Е.	266,437	Русских А.П.	495
Потемкин Д.И.	502	Рыбальченко И. В.	475
Потемкина О.В.	494	Рыбкин А.Ю.	507
Поткин В.И.	397, 491	Рыжов С.И.	528
Приходченко П.В.	199,275,540	Рябухин Ю.И.	145
Прищенко А.А.	160	<b>С</b>	
Прокофьева А.В.	486	Сабирова Л.Т.	191
Прыкин М.Ю.	242	Савинкина Е.В.	175
Пунтус Л.Н.	177	Савинова А.И.	153
Пуховская С.Г.	48,121	Савков Б.Ю.	380
Пушкарева Г.А.	234	Сагдеев Р.З.	94
Пушкарева К.С.	292	Садиков Г.Г.	140,146,151,474
Пушкаревский Н.А.	40,513	Сажников В.А.	202
Пырэу Д.Ф.	108,109,268	Сазонов С.К.	534
<b>Р</b>		Салищева О.В.	284
Рабошвиль Е.В.	290	Салоутин В.И.	204
Радушев А.В.	118	Салоутина Л.В.	204
Радьков В.Ю.	351	Салтиел Дж.	431
Разгоняева Г.А.	70	Сальников Д.С.	380, 397, 433
Раменская Л.М.	316,317	Сальников Ю.И.	404
Рамш С.М.	84	Салюлев А.Б.	93,94
Распертова И.В.	202	Самойленков С.В.	528
Рахимов Р.Д.	539	Санина Н.А.	9,422
Рахимова М.М.	61,301,501	Сараев В.В.	300,358,359
Рахманов Э.В.	371	Саркисов П.Д.	505
Рахманова М.И.	187	Сафармамадов С.М.	542
Рахмонова Д.С.	270,313,527	Сафаров Ё.Т.	220,526
Ревенко М.Д.	74,76,244,245	Сафонова Л.П.	195,473,509
Резинкова Я.Н.	28	Сахаров С.Г.	115
Резников А.Н.	374	Свириденко В.Г.	517
Рейхов Ю. Н.	475	Свистунова И.В.	397
Ремизова Ю.А.	443	Севастьянов В.Г.	193,364,496,497,507,518
Репина И.Н.	236	Севостьянова Н.Т.	378, 379
Репкин Г.И.	47	Седдон К.Р.	451
Ретивов В.М.	514	Сейфуллина И.И.	29,53,129,130,185, 383,453,493
Рёш Н.	258	Секу М.Д.	244
Решетова М.Д.	258	Селеменев В.Ф.	463
Решетова М.Д.	73,258	Селиванова Н.М.	484
Рзаева М.Ф.	326,347	Семейкин А.С.	107,183,243,466
Рижа А.	323	Семенишин Н.Н.	425
Роговцов А.А.	310,453	Семенов В.Н.	512
Родина Т.А.	423	Семенов Н.А.	196
Родникова М.Н.	341,474	Сёмина Е.С.	299,299
Роженко А.Б.	232		

Семиошкин А.А.	422	Соколова В.В.	385,390
Семитут Е.Ю.	232,502	Соколова Т.Н.	214
Семушина Ю.П.	282	Солнцев К.А.	52
Семушкина Г.И.	158	Соловьев М.В.	388
Семяников П.П.	72,426	Соловьева Д.О.	534
Сенцов М.Ю.	524	Соловьева Е.А.	350
Сенчурин В.С.	126,167,168,169,170, 171,172,173,330,331	Солодов А.Н.	428
Сергеев Е.Е.	103	Солонина И.А.	341
Сергиенко В.С.	29,128,129,140,146, 151,326,393	Сомов Н.В.	255
Серебрянская Т.В.	139,455	Сорокина И.Д.	85
Серов Н.Ю.	73,227	Сорокоумов В.Н.	371
Сибикина О.В.	332,333	Сохраненко Г.П.	130
Сивасев И.Б.	422	Спичко А.В.	377
Сидоренко Н.И.	471	Сталовойрова Н.А.	273
Сидоров А.А.	22,47,50,52,55,124,133, 161,217	Стариков А.Г.	261,263,304
Силинь Э.Я.	344,339	Старикова А.А.	261,263
Симаков В.И.	121	Старикова З.А.	53,64,186,406
Симанова С.А.	123,153	Старков А.К.	145
Симоненко Е.П.	193,497,518	Старова Г.Л.	427
Симоненко Н.П.	497, 518	Сташ А.	350
Симонова М.В.	477	Сташ А.И.	127,274
Симонова О.Р.	92	Стеблевская Н.И.	66
Сингин П.В.	116	Стеклов М.Ю.	116
Синельщикова А.А.	28,54	Степаненко В.Н.	489
Синько Г.В.	487	Степанец Д.О.	235
Синяшин О.Г.	35,64,362	Степанова М.А.	141,230,231
Скабицкий И.В.	438	Столяров И.П.	76,395
Скатова А.А.	357	Стороженко М.С.	274
Скворцов Г.Г.	348,351	Страшнов П.В.	128
Скворцов Н.К.	83,399, 400	Страшнова С.Б.	127,128
Скогарева Л.С.	103	Стрекалова А.Д.	100
Скоклюк Л.Б.	453	Стрелкова Т.В.	365
Скорик Н.А.	410	Стужин П.А.	242,265
Скородумова Н.А.	270	Субботин К.В.	455
Скорород Л.С.	130	Сулейманов С.И.	314
Скрипачева В.В.	14	Султанова Р.С.	288
Сладкевич С.	540	Сулхнеджат Р.Н.	331
Слепухин П.А.	118,190,204,215,343	Супоницкий К.Ю.	89,162,186
Смагин В.П.	135	Супрунович В.И.	157
Смельцова И.Л.	429	Суров О.В.	440
Смирнов В.И.	328	Суслов Д.С.	360
Смирнов Н.А.	487	Суслов С.С.	510
Смирнова А.В.	214	Сулова Е.Е.	303,477
Смирнова Н.Н.	270	Сухих Т.С.	196,249
Смирнова Т.И.	477	Сушков Н.И.	65
Смола С.С.	133,175	Сушев В.В.	376
Смоленцев А.И.	38,50,58,241	Сырбу А.А.	474
Смольников Н.Н.	295	Сырбу С.А.	78,183,243,446,466,474
Смольяков А.Ф.	55,339	<b>Т</b>	
Смолянинов И.В.	105,255,447,537	Тамурова Т.С.	245
Смолянинова С.А.	447	Тарабыкина М.А.	109
Снытников П.В.	502	Тараканова А.В.	371
Собянин В.А.	502	Тарасевич Б.Н.	458
Сокол В.И.	393	Тарасенко М.С.	50
Соколенко В.А.	57	Татарина Э.С.	246
Соколов М.Е.	236,487	Тачаев М.В.	147
Соколов М.Н.	68,243	Ташкинова Д.В.	135
		Ташмухамбетова Ж.Х.	385, 390
		Таякина О.Я.	529
		Телущенко Е.А.	489

Тельминов Е.Н. 512  
 Терентьев В.В. 455  
 Терехова И.В. 477  
 Тёщина А.В. 145  
 Тиллаев Х.Р. 335  
 Тимонин А.Н. 534  
 Тимофеева В.А. 398  
 Тимошкин А.Ю. 499  
 Титова Ю.Ю. 367, 379  
 Тихомирова К.В. 417  
 Тихомирова Т.В. 139  
 Тищенко К.И. 207  
 Ткач В.С. 360  
 Ткачёв А.В. 25,187  
 Ткачев С.В. 39  
 Ткаченко И.А. 211  
 Ткаченко С.В. 406, 479  
 Товажнянский Л.Л. 506  
 Токменко И.И. 142  
 Толкачева Л.Н. 313  
 Толпыгин А.О. 348  
 Толстикова С.Е. 402  
 Томуева А.Ш. 493  
 Тонкушина М.О. 486  
 Торопченкова Е.С. 414  
 Торопыгина И.А. 491  
 Торубаев Ю.В. 438  
 Торунова С.А. 531  
 Трачевский В.В. 157,194,232  
 Третьяков Е.В. 94,402,472  
 Третьякова И.Н. 320  
 Тригуб А.Л. 329  
 Трипольская Т.А. 103,199,275,540  
 Трифонова А.А. 71,267,348,351,  
 352,359  
 Трифонова Р.Е. 304  
 Трифонова И.П. 116  
 Трофимова О.Ю. 30,33  
 Троянов С.И. 260  
 Трунова Е.К. 132,133,453  
 Тугушов К. В. 475  
 Туйчиев Ш.Т. 545  
 Тукумова Н.В. 320  
 Туликова Е.Ю. 154  
 Туник С.П. 490, 494  
 Туполова Ю.П. 69,89,162,163  
 Тураев Х.Х. 334,335,346  
 Туранов А.Н. 49  
 Туртэ К.И. 232  
 Турубанова Е.И. 492  
 Тускаев В.А. 365,388  
 Тутов М.В. 189,256  
 Тюляева Е.Ю. 214  
 Тюнина Е.Ю. 475  
 Тюпало Н.Ф. 281  
 Тюрин А.В. 117  
 Тюрин А.П. 374  
 Тюрин В.Ю. 459, 460

## У

Уварова Н.В. 224  
 Уварова Н.Е. 505  
 Уголкова Е.А. 47,217  
 Улахович Н.А. 184,470  
 Ураев А.И. 121,125,146,151,  
 152,164

Усачева Т.Р. 319,320  
 Усков Е.М. 187  
 Усольцева Н.В. 156,183  
 Устынюк Н.А. 381  
 Усубалиев Б.Т. 493  
 Утепова И.А. 222  
 Уфлянд И.Е. 121  
 Ушаков Е.Н. 10,432,468  
 Ушаков Н.В. 332,333  
 Уэб Л. 135

## Ф

Фабинский П.В. 103  
 Фадеев Я.С. 67  
 Фадин И.М. 135  
 Файзуллоев Э.Ф. 301  
 Файнгольд Е.Е. 365  
 Файнгольд И.И. 507  
 Фам Нгок Чьяу 164  
 Фан Хунцэ 26,253  
 Фаттахов С.Г. 404  
 Фахрутдинов И.Н. 404  
 Федин В.П. 23,68,191,243,426  
 Федин М.В. 47,136  
 Федоренко Е.В. 194,255  
 Федоров В.Е. 50,103,251  
 Федоров Ю.В. 59,210,420,431,479,  
 481,520  
 Федорова И.В. 195,473  
 Федорова О.А. 59,210,420,431,481,520  
 Федотова Т.Н. 80  
 Федюшкин И.Л. 9,79,357,362,405  
 Филатов А.И. 24  
 Филатов Е.Ю. 39  
 Филимонов Д.А. 155  
 Филиппов О.А. 68  
 Филиппова Т.С. 104  
 Филякова В.И. 215  
 Филякова Т.И. 204  
 Фишер А.И. 227,228,234  
 Флакина А.М. 531  
 Флид В.Р. 248,259  
 Фокин Д.С. 518  
 Фокин С.В. 36,95,101,401  
 Фомина И.Г. 177,322  
 Фомина М.В. 166  
 Фомина Н.А. 533  
 Фонарева Т.Е. 188  
 Фрейдзон А.Я. 321  
 Фрейдзон А.Я. 471,473  
 Фризен А.К. 298,299,387  
 Фрицкий И.О. 421

Фрог Е.С. 507  
 Фролов А.Л. 343  
 Фролов В.Ю. 207  
 Фролова Л.Л. 130  
 Фукин Г.К. 71,135,152,255,267,352  
 Фурсова Е.Ю. 94,472  
 Футерман Н.А. 67  
 Фушман Э.А. 395

## Х

Хабарова О.В. 504  
 Хаданович А.В. 517  
 Хаджикакоу С.К. 459  
 Хаджилиадис Н. 459  
 Хазипов О.В. 142,143  
 Хайтов Р.Х. 305  
 Хайриев Ж.Н. 220  
 Хакимова Д.К. 307  
 Халяпина Я.М. 477  
 Хамалетдинова Н.М. 318  
 Хамитов Э.М. 191  
 Ханак М. 78  
 Харченко А.В. 535  
 Харченко В.И. 255  
 Харькова Л.Б. 118,241  
 Хаукка М. 427  
 Хей-Хоккинс Е. 64  
 Хелевина О.Г. 188,294  
 Хисамутдинов Р.А. 277  
 Хитрич Г.Н. 383,493  
 Хитрич Н.В. 185  
 Хмара Е.Ф. 215,436  
 Ходов И.А. 288  
 Хорошутин А.В. 417  
 Хохряков А.А. 225  
 Хоченкова Т.Б. 480  
 Хранилов Ю.П. 522  
 Хризанфоров М.Н. 362  
 Хуан М.М. 165  
 Хурсан С.Л. 191  
 Хусаинова А. Р. 404

## Ц

Царик Н.В. 177  
 Царькова М.С. 534  
 Цатурян А. 163  
 Цветкова И.С. 482  
 Цивадзе А.Ю. 15,28,54,329,523  
 Циглер Т. 78  
 Цокур М.Н. 98  
 Цурупа И.С. 159,461  
 Цыба А.А. 518  
 Цымбаренко Д.М. 71,72,260

## Ч

Чагарова О.В. 126,168,330,331  
 Чан Тхи Зьеу Тхуан 320  
 Чанышева И.С. 385, 390  
 Чарушин В.Н. 215,401  
 Чачков Д.В. 240  
 Чебаненко Е.А. 129  
 Чеботарев А.Н. 290

Чекулаева Л.А. 91,325  
 Чекунова Л.Н. 444  
 Червонова У.В. 181,182  
 Чередниченко А.И. 255  
 Чередниченко К.А. 458  
 Черкасов А.В. 71,348,352,376  
 Черкасов В.К. 9,15,30,33,34,35,94,135,  
 138,255,305,447,537

Черкасов Р.А. 120,275,389  
 Черкасова А.В. 135  
 Черкасова Е.В. 246,537  
 Черкасова Т.Г. 246,537  
 Черкашина Н.В. 385  
 Чёренька Н.В. 134  
 Черний В.Я. 320  
 Черникова Е.Ю. 431, 479  
 Чернов И.В. 319  
 Чернышева А.Н. 116  
 Чернявская Н.В. 449  
 Чернявский А.С. 52  
 Чесноков В.В. 152  
 Чжан Цзинвэй 460  
 Чжун Синьянь 371  
 Чигаренко Г.Г. 151  
 Чигорина Е.А. 439  
 Чигорина Т.М. 439  
 Чижевский И.Т. 27  
 Чижев Д.Л. 215,401  
 Чиждова Н.В. 457  
 Чихичин Д.Г. 383,407,408  
 Чудакова В.А. 357  
 Чудин О.С. 57,294,295  
 Чукичева И.Ю. 458  
 Чупарнов А.А. 222  
 Чупарнова О.Ю. 249  
 Чупахин О.Н. 222  
 Чупахин О.Н. 401  
 Чураков А.В. 28,29,65,102,129,165,  
 178,199,275,389  
 Чуракова М.В. 473  
 Чырагов Ф.М. 268,331

## Ш

Шабанов О.М. 292,314  
 Шабунин С.А. 443  
 Шавырин А.С. 267,279,348  
 Шагисултанова Г.А. 510  
 Шакирова О.Г. 100  
 Шакирова Ю. Р. 490  
 Шальнева Е.П. 245  
 Шамсутдинова М.Х. 237,292  
 Шапкин Н.П. 189,397  
 Шаповалов С.С. 438  
 Шапошников Г.П. 139,201,204,392  
 Шарипов Д.Ш. 307  
 Шарипов Х.Т. 220,270,313,335,  
 346,526,527  
 Шарнин В.А. 47,216,285,319,  
 320,377  
 Шарутин В.В. 126,167,168,169,170,  
 171,172,173,203,330,331

Шарутина О.К. 126,167,168,169,171,  
172,173,330,331

Шахкельдян И.В. 370

Шашева Е.Ю. 185

Шведене Н.В. 484

Шевцова Е.Ф. 458, 485

Шейнин В.Б. 433, 443, 510

Шекуров Р.П. 35

Шелудякова Л.А. 38,426

Шепель Н. Э. 420,520

Шеханов Р.Ф. 508

Шинкарёв Е.В. 373

Шипов А.Г. 26,158,176,218,253

Широкова А.Г. 289

Шишилов О.Н. 65

Шлыгина И.А. 390

Шмакова Т.О. 121

Шматкова Н.В. 53,453

Шмидт А.Ф. 354

Шмидт Ф.К. 367, 379

Шмуклер Л.Э. 509

Шова С. 316

Шовковая А.В. 132

Шокорова Л.А. 385, 390

Шор А.М. 258

Шор Е.А. 258

Шпаковский Д.Б. 458, 464, 485

Шпилёв А.Л. 510

Штельцер Н.А. 338

Штырлин В.Г. 73,227

Шубин Ю.В. 232,502

Шубина Е.С. 68

Шуваев С.В. 523

Шульга С.В. 239

Шульгин В.Ф. 340

Шульженко А.В. 461

Шумилин А.С. 370

Шурыгин А.Я. 291

Шухто О.В. 399

**Щ**

Щеглова Н.В. 297

Щербаков В.В. 451

Щербаков И.Н. 69,89,162,163,186

Щербакова М.А. 222

Щербинин А.В. 321

Щербинина О.Н. 516

Щукин А.Е. 528

**Э**

Эллерт О.Г. 396

Эшкурбонов Ф.Б. 334,345

**Ю**

Юданов Н.Ф. 426

Юданова Л.И. 426

Юдин И.В. 208

Юдина А.В. 208

Юрина Е.С. 156

Юрре Т.А. 84

Юрьева Е.А. 9

Юсифов В.И. 326,327

Юсупов З.Н. 501

Юсупов З.Н. 61,301

Юсупова Л.М. 408

Ютанова С.Л. 107,512

**Я**

Ягубский Е.Б. 507

Яковенко М.В. 351,352

Яковлева М.А. 246,247,407,408,491

Якубов Л.А. 204,392

Якушев И.А. 76

Янко О.Г. 118,241

Яохуань У. 458

Яремчук Г.Г. 142

Яровой С.С. 118,241

Ярьшев Н.Г. 322

Ятлук Ю.Г. 190

Яценко С.П. 289

Ячевский Д.С. 401

Яшин В.А. 256,287,439

Яшин В.Н. 439

**А**

Abakumov G.A. 101

Abramov P.A. 65

Agafonov A.V. 504

Aguirre P. 360

Anyushin A.V. 65

Armando J. L. Pombeiro 368

Aswartham S. 533

Aurelian Gulea 17

**В**

Badelin V.G. 327

Baev Alexei K. 403

Balashova T.V. 336

Balueva A.S. 44,411

Baranov E.V. 01,336

Belinsky M.I. 22

Berezhnytska A.S. 161

Bersuker I.B. 16

Birin K.P. 192,296

Bochkarev M.N. 336

Bokach N.A. 353, 361,366

Büchner B. 533

Bulatov E.Yu. 90,424

**С**

Cancino P. 360

Cañon-Mancisidor W. 238

Capatina T. 540, 541

Cardoso- Gil R. 434

Carella L. 81

Chachkov D.V. 239,257

Cherkasov V.K. 131

Chernyshev A.N. 361

Chisca D. 323

Chulkova T.G. 90,424

Coropceanu E.B. 323

Costamagna J. 77

Croitov L.	323	Kuropatov V.A.	131,197
<b>D</b>		<b>L</b>	
Decurtins S.	81	Lach J.	99
Deperasińska I.	480	Lapteva L.I.	290
Dethlefsen J.R.	42	Latypov S.K.	44
Dobrynin A.B.	137	Le Fur E.	77,489
Domrachev G.A.	197	Li A.D.	410, 481
Dossing A.	42	Lönnecke P.	411
Dragancea D.	81	Lopatin M.A.	197
<b>F</b>		Lothar Helm	17
Fedorov Ya.V.	161	Lozan-Tirsu C.	540
Filippov O.A.	262	Lukyanova O.V.	101
Fonari M.S.	323	Luzyanin Konstantin V.	366, 368
Ford P.C.	42	<b>M</b>	
Fukin G.K.	336	Makarov S.V.	254
<b>G</b>		Manzur J.	434
Galkina O.L.	504	Markin G.V.	197
Gaponik P.N.	99	Merbach Andrii E.	17
Ghenadie Novitchi	17	Mikhailov M.A.	65
Golub I. E.	262	Mikhailov O.V.	239,252,257
Gorbunova Yu.G.	192,296	Morozov I.V.	533
Gorinchoy N.N.	264	Mosalkova A.P.	99
Graur V.	540	Murinov Yu.I.	309,522
Gudima A.O.	161	Musina E.I.	44,137
Gulea A.	540, 541	Muzafarov N.R.	290
Guo B.L.	481	<b>N</b>	
Gushchin P.V.	361, 424	Naumova O.E.	44
<b>H</b>		Nizhnik Y.P.	480
Haukka M.	90,361, 424	<b>O</b>	
Hauser J.	81	Oberda K.	480
Hedegerd E.D.	42	Okada K.	386
Hermosilla-Ibañez P.	77,238	Ouahab L.	18
Hey-Hawkins E.	44,411	Ovchinnikov V.V.	290
Hey-Hawkins Evamarie	137	<b>P</b>	
<b>I</b>		Paholnitcaia A.	540
Ignat'eva S.N.	44,411	Panova Yu.S.	101
Ilyin I.Yu.	336	Paredes V.	434
Ivakha N.B.	161	Paredes-García V.	77,238,360,489
Ivashkevich O.A.	99	Parpiev N.A.	386
<b>J</b>		Poirier D.	541
Jalba A.	541	Pushkarev A.P.	336
Jerzykiewicz L.	480	<b>R</b>	
<b>K</b>		Rentschler E.	81
Kadirova Z.Ch.	386	Riblet Fabrice	17
Kanunnikov K.B.	44	Rimmer R.D.	42
Karasik A.A.	44,137,411	Rogério S. Chay	368
Katkova M.A.	336	Roslova M.V.	533
Kersting B.	99	Roy J.	541
Ketkov S. Yu.	101,197,336	Rudic V.	540
Klementyeva S.V.	131	Rusakova N.V.	161
Kniep R.	434	<b>S</b>	
Knyazeva O.A.	522	Sadrieva E.D.	290
Kong J.Z.	410, 481	Saldías M.	489
Konkina I.G.	309,522	Schnelle W.	434
Kornev A.N.	101	Seifullina I.I.	454
Krivolapov D.B.	411	Sharipov Kh.T.	386
Kukushkin V.Y.	353, 361, 424	Shavyrin A.S.	197
Kukushkin V.Yu.	90,366, 368	Shmatkova N.V.	454

Shubina E.S. 262  
 Silaghi-Dumitrescu Luminita 353  
 Silaghi-Dumitrescu R. 254  
 Siminel A.V. 323  
 Sinyashin O.G. 44,137,411  
 Smirnov V.I. 327  
 Sofroni L. 541  
 Sokolov M.N. 65  
 Spiridonova Yu.S. 44  
 Spodine E. 360, 434, 489  
 Spodine E. 77,238  
 Strelnik I.D. 137  
 Sushev V.V. 101  
 Szemik-Hojniak A. 480

## **T**

Testov O.I. 336  
 Troyanov S.I. 533  
 Trunova E.K. 161  
 Tsapkov V. 540, 541  
 Tsivadze A.Yu. 192,296  
 Tskhovrebov A.G. 366

## **V**

Valdes de la BarraK. 489  
 Valencia P. 434  
 Vega A. 77,238,489  
 Venegas-Yazigi D. 77,238,434,489  
 Vinogradov V.V. 504  
 Voitekhovich S.V. 99

## **W**

Wolter A.U.B. 533  
 Wu D. 410, 481  
 Wurmehl S. 533

## **Y**

Yuan D.D. 410

## **Z**

Zhai H.F. 410, 481  
 Zinchenko O.Yu. 454



Fourier 300 делает  
ЯМР доступным

- **Fourier 300**  
**Высокое разрешение, компактный размер,  
низкая стоимость**

- Специализированный ЯМР-спектрометр высокого разрешения
- Доступный инструмент для решения аналитических и образовательных задач в области химии
- Высокая производительность при исключительно компактном размере
- Новый, надежный, простой в использовании датчик Fourier
- Программное обеспечение TopSpin™ с возможностью автоматической обработки данных

Свяжитесь с нами для получения подробной информации: +7 (495) 502-90-06  
[nmr@bruker.ru](mailto:nmr@bruker.ru) [www.bruker-biospin.com/fourier300](http://www.bruker-biospin.com/fourier300)

Innovation with Integrity

NMR

Сфера деятельности компании «ЛабИнструментс» - поставка лабораторного оборудования, аналитических приборов, расходных материалов для научных исследований и производства.

Основные поставщики компании «ЛабИнструментс» - хорошо зарекомендовавшие себя американские и европейские производители: **Labconco Corp., New Brunswick Scientific, Eppendorf, WALZ, Li-Cor, Wheaton, VWR, Varian Inc., Guava Technologies, Waters** и многие другие. Это обеспечивает высокое качество поставляемой продукции и надежность предлагаемых технических решений.

Для лабораторий различного профиля мы предлагаем продукцию **Labconco**: шкафы биологической безопасности, перчаточные боксы для работы с чувствительными и опасными материалами, вытяжные шкафы, оборудование для сублимации и концентрирования, системы водоподготовки.

Комплексные решения для биохимии и биотехнологии основываются на предложениях компаний **New Brunswick Scientific, Wheaton** и включают шейкеры и шейкеры-инкубаторы, CO<sub>2</sub>-инкубаторы, низкотемпературные морозильники, биореакторы и ферментеры, начиная от лабораторных моделей и заканчивая промышленными, а также роллерные системы. Системы анализа клеток - проточные цитометры производства Guava Technologies, позволяют осуществлять мониторинг биопроцессов и изучать их механизмы.

Также мы эксклюзивно представляем интересы немецких производителей специализированных аналитических приборов – компаний **Linseis GmbH и Heinz WALZ GmbH**. Компания **Linseis** предлагает полный спектр высококачественных приборов, комплексных систем и программного обеспечения для термического анализа металлов, полимерных и керамических материалов, фармацевтических субстанций.

Компания **WALZ** занимается производством измерительных приборов для изучения процессов фотосинтеза методом импульсной флуориметрии, а также приборов для исследования газообмена растений. Приборы производства **WALZ** находят применение в биологии, экологии, агрономии и растениеводстве.

Немецкая компания **Eppendorf** является признанным мировым лидером на рынке лабораторного оборудования. Продукция компании Eppendorf славится своим высочайшим качеством и современными техническими решениями. Компания Eppendorf предлагает широкий выбор лабораторных центрифуг, начиная от микроцентрифуг и заканчивая многофункциональными центрифугами со сменными роторами и широким ассортиментом адаптеров под различные типы контейнеров с образцами, а также передовые ПЦР-амплификаторы, высокоточные пипетки и дозаторы, миксеры, термомиксеры, и другое оборудование, а также высококачественные расходные материалы, включая знаменитые микропипетки Eppendorf и наконечники для пипеток и дозаторов.

**Компания «ЛабИнструментс»** осуществляет подбор вспомогательных приборов, расходных материалов для комплексного оснащения лабораторий на основе американского каталога **VWR**. Компания VWR ( [www.vwrsp.com](http://www.vwrsp.com) ), являясь одним из крупнейших поставщиков на рынке общелабораторного оборудования, предлагает практически все, что необходимо для оснащения современной лаборатории, и мы особенно рекомендуем его для биохимиков, биологов и биотехнологов.

Коллектив нашей компании обладает большим опытом комплексного оснащения лабораторий научных учреждений, биотехнологических и фармацевтических производств. Ориентируясь на индивидуальный подход к покупателям, сотрудники компании по Вашей заявке помогут приобрести, доставить и ввести в эксплуатацию оборудование от производителей, не представленных на российском рынке.

**Цель компании «ЛабИнструментс»** - предложить нашему покупателю разнообразный ассортимент качественных товаров и профессиональный сервис.

**МЕТТЛЕР ТОЛЕДО** – это международная корпорация, объединившая в себе талант учёных, инженеров, рабочих и менеджеров пяти континентов. Штаб-квартира компании находится в Швейцарии, продукция производится на заводах в Германии, Великобритании, США, Японии, Швейцарии и других странах. За время своего развития **МЕТТЛЕР ТОЛЕДО** объединила в себе более десятка фирм, обогативших компанию своим научным и производственным потенциалом.

Сегодня лабораторные весы и аналитические приборы **МЕТТЛЕР ТОЛЕДО** составляют основу технического оснащения множества лабораторий по всему миру, способствуя научным исследованиям и открытиям. Успех компании – результат интенсивного развития и инноваций, направленных на достижение качества, надёжности, удобства и простоты в использовании приборов.

С 1964 года **МЕТТЛЕР ТОЛЕДО** выпускает обширную номенклатуру приборов для испытаний материалов методами термического анализа: дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрия, термомеханический и динамический механический анализ.

Оборудование марки **МЕТТЛЕР ТОЛЕДО** используется учебными и исследовательскими учреждениями, а также предприятиями ведущих отраслей экономики для изучения и контроля следующих показателей:

- Температура плавления и кристаллизации;
- Степень кристалличности;
- Температура стеклования;
- Термическая и окислительная стабильность;
- Влияние добавок на физико-химические свойства материалов;
- Идентификация материалов, контроль содержания примесей, совместимость компонентов композиций;
- Время и степень отверждения;
- Коэффициент термического расширения и деформация;
- Модуль упругости и коэффициент потерь при динамическом анализе и т.д.

Представительство **МЕТТЛЕР ТОЛЕДО** в России обеспечивает методическую и метрологическую поддержку оборудования, осуществляет гарантийное и послегарантийное обслуживание.

Если Вам потребуется дополнительная информация по оборудованию **МЕТТЛЕР ТОЛЕДО**, Вы можете обратиться к нам по телефону (495) 651-98-86; отправить запрос по факсу (499) 272-22-74; или электронной почте [Alexey.Vazhinskiy@mt.com](mailto:Alexey.Vazhinskiy@mt.com) и [inforus@mt.com](mailto:inforus@mt.com)



- Научно-образовательный центр «Теоретическая и экспериментальная химия» (НОЦ ТЭХ) создан в 2006 году на базе Учебно-научного комплекса «Теоретическая и экспериментальная химия» Ивановского государственного химико-технологического университета (ИГХТУ) и Института химии растворов Российской академии наук (ИХР РАН) в целях дальнейшего развития работ по объединению и координации усилий по проведению научных исследований и образовательной работы в области химии, химической технологии и биотехнологии.
- НОЦ ТЭХ образован для реализации целей и задач учреждений высшего профессионального образования и Российской академии наук и в соответствии с принципами интеграции науки и высшего образования.
- Целью создания НОЦ является высококачественная подготовка молодых специалистов и специалистов высшей квалификации в области химии и химической технологии на основе интеграции научно-образовательного потенциала университета и академического института в проведении фундаментальных и прикладных научных исследований, разработке новых программ и методов, развивающих и объединяющих фундаментальные научные исследования и учебный процесс, методическое обеспечение образовательного процесса, развитие международного сотрудничества.
- Основные задачи НОЦ:
  - развитие и проведение фундаментальных и прикладных научных исследований в области химии, химической технологии и биотехнологии;
  - обеспечение взаимодействия фундаментальной и прикладной науки с образовательным процессом на всех его стадиях;
  - укрепление материально-технической базы образовательного процесса и научных исследований в области химии и химической технологии;
  - повышение уровня учебно-методической работы путем создания новых учебных программ, учебников, учебных и методических пособий;
  - организация эффективного взаимодействия с другими НОЦ, Вузами и научно-исследовательскими институтами для разработки образовательных стандартов нового поколения, реализации студенческого обмена и обучения бакалавров и специалистов по программам специализированной магистерской подготовки в области химии и химической технологии;
  - осуществление международного сотрудничества в области химии и химической технологии путем выполнения контрактов, участия НОЦ в работе международных конференций, организация международного обмена сотрудниками, студентами и молодыми учеными с профильными университетами и лабораториями мира, международными научными и образовательными организациями и фондами;
  - популяризация научных знаний и практическая реализация мер по мотивации талантливой молодежи для профессиональной карьеры в области химии и химической технологии.
- В 2009–2010 гг. коллективы НОЦ были поддержаны ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (госконтракты № 14.740.11.0617 и 02.740.11.0253).

***Приглашаем Всех заинтересованных лиц, коллективы и организации к сотрудничеству!***

- **Контакты:** 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 7, ГОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет»; e-mail: [evr@isuct.ru](mailto:evr@isuct.ru), [smu@isuct.ru](mailto:smu@isuct.ru), Internet: <http://main.isuct.ru/ru/noctech>.

КОНФЕРЕНЦИЯ ПРОХОДИТ  
ПРИ ПОДДЕРЖКЕ:

