СОДЕРЖАНИЕ

Том 48, номер 10, 2022

Номер посвящен 90-летию академика Ю.А. Золотова

Юбилей академика Ю.А. Золотова (к 90-летию со дня рождения) 579

Синтез, кристаллическая структура и люминесцентные свойства координационных полимеров кадмия с ди(пиразол-1-ил)алкан-4,4'-дикарбоновыми кислотами
Е. А. Першина, Н. П. Бурлуцкий, Д. И. Павлов, А. А. Рядун, В. П. Федин, А. С. Потапов 582

Синтез, структура и термодинамические характеристики пентафторбензоата цинка $[Zn_2(H_2O)(C_6F_5COO)_4(Py)_4]$
И. П. Малкерова, Д. Б. Каюмова, Е. В. Белова, М. А. Шмелев, А. А. Сидоров, А. С. Алиханян 590

Галоген или арен: комплексообразование 4,4'-дибромбифенила с трехчленным макроциклом серебра(I)
А. А. Титов, А. Ф. Смольяков, О. А. Филиппов, Н. В. Белкова, Е. С. Шубина 598

Координационные соединения (хелаты) в аналитической химии: растворы, сорбенты, наноплатформы
С. Н. Штыков 605

Особенности реакций комплексообразования на поверхности модифицированных кремнеземных сорбентов: сорбция и комплексообразовательная хроматография металлов
Т. И. Тихомирова, П. Н. Нестеренко 615

Применение комплексообразующего импрегнированного поливинилового спирта для определения углеводов методом оптической микрометрии
И. С. Щемелев, М. А. Смирнова, А. В. Иванов, Н. Б. Ферапонтов 625

Синтез, кристаллическое строение и свойства *бис*-катехолатных комплексов фенилкремния(IV)
Е. П. Крамарова, В. В. Негребецкий, А. Д. Володин, П. А. Буйкин, А. В. Лалов, Р. А. Новиков, Т. М. Алиев, А. А. Корлюков, А. В. Вологжанина 632

EDN: ILVXDH
КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ, 2022, том 48, № 10, с. 579–581

ЮБИЛЕЙ АКАДЕМИКА Ю.А. ЗОЛОТОВА (К 90-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ)

DOI: 10.31857/S0132344X22100024

4 октября 2022 г. исполняется 90 лет со дня рождения академика Юрия Александровича Золотова. Ю.А. Золотов родился в 1932 г. в Московской области. С раннего детства он привык много и добросовестно трудиться. После окончания средней школы с золотой медалью в 1950 г. он поступил на химический факультет Московского государственного университета и со второго курса, придя на кафедру, возглавляемую химиком-аналитиком И.П. Алимариным, навсегда связал свою жизнь с аналитической химией.

В 1959 г. Юрий Александрович защитил диссертацию на соискание степени кандидата наук, а через непродолжительное время – докторскую диссертацию (1966). Эта диссертация была посвящена теоретическим основам экстракции внутрикомплексных соединений и комплексных металлогалогенидных кислот. Завершив обучение в аспирантуре, Ю.А. Золотов начал работать в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского АН СССР, где впоследствии стал заместителем директора; с 1989 по 1999 г. он был директором Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, сотрудником которого является и в настоящее время. Это был самый сложный и тяжелый период в жизни и института, и Академии наук, когда науке в нашей стране фактически приходилось выживать. Юрий Александрович способствовал возрождению аналитического направления в ИОНХ РАН, заведуя лабораторией аналитической химии платиновых металлов (впоследствии – лаборатория проблем аналитической химии), им была создана лаборатория химического анализа.

Получив эстафету от академика И.П. Алимарина, патриарха отечественных химиков-аналитиков, Ю.А. Золотов сам стал таким патриархом. 30 лет он заведовал кафедрой аналитической химии МГУ, одновременно являясь главным редактором “Журнала аналитической химии”. Юрия Александровича называют главным аналитиком страны. И действительно, он успешно руководит развитием аналитической химии как науки в стране, благодаря, в том числе, деятельности Научного совета РАН по аналитической химии, председателем которого является с 1988 г. В 1991–1995 гг. Ю.А. Золотов был первым президентом Российского химического общества им. Д.И. Менделеева (РХО). Он хорошо знает людей, работающих в этой сфере. Его решения и инициативы обдуманы, взвешены, рациональны. Этому помогают его широкий кругозор, глубокие знания, жизненный опыт. Юрий Александрович продолжает активную работу в редколлегиях журналов “Координационная химия”, “Заводская лаборатория”, Российского химического журнала, “Mendeleev Communications”, ряда иностранных периодических изданий. Под редакцией Ю.А. Золотова подготовлено и выпущено несколько изданий учебника “Основы аналитической химии”, задачника и практического руководства – базовых книг для студентов-химиков.

Область научных интересов Юрия Александровича весьма обширна: помимо теории экстракционных методов, он стоял у истоков развития ионной хроматографии в СССР, других методов концентрирования микроэлементов. Начиная с 1978 г., группой сотрудников под руководством

Ю.А. Золотов на Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов" .

Ю.А. Золотова предложены макроциклические экстрагенты для экстракции ионов металлов, описан механизм комплексообразования по типу “гость-хозяин”, разработан ряд новых экстрагентов – ионных жидкостей. Следует назвать и сорбционные методы концентрирования микрокомпонентов, основанные на механизме хемосорбции, комплексообразования; использование комплексообразующих золь-гель материалов в химическом анализе, варианты гибридных сорбционно-спектрометрических методов определения. Много сделано Ю.А. Золотовым для развития химических тест-методов, применения новых типов сенсоров. Эти направления нашли дальнейшее развитие в работах его многочисленных учеников – кандидатов и докторов наук, которые успешно развивают его идеи и начинания.

Работая в академических институтах, Юрий Александрович руководил исследованиями по аналитической химии урана и других актинидов, благородных металлов, по анализу техногенных объектов и объектов окружающей среды, являлся председателем оргкомитетов или участвовал в организации Черняевских совещаний по химии, анализу и технологии платиновых металлов, съездов аналитиков России, Менделеевских съездов и других крупных конференций и мероприятий, проводимых АН СССР, а затем РАН. Им проведен цикл работ по непрерывному проточному и проточно-инжекционному анализу и динамическому сорбционному концентрированию. Нельзя не отметить значительный вклад Ю.А. Золотова в историю, методологию, преподавание и популяризацию химической науки и особенно – химического анализа.

Хотелось бы обратить внимание на большое количество книг, написанных и подготовленных юбиляром, в их числе научные монографии, учебники, научно-популярные и даже художественные книги – этому увлечению Юрий Александрович верен всю жизнь. Среди наиболее значимых монографий – “Экстракция внутрикомплексных соединений” (1968), “Экстракционное концентрирование” (соавтор – Н.М. Кузьмин, 1971), “Экстракция галогенидных комплексов металлов” (соавторы – Б.З. Иофа и Л.К. Чучалин, 1973), “Концентрирование микроэлементов” (соавтор – Н.М. Кузьмин, 1982), “Ионная хроматография и ее применение в анализе вод” (соавтор – О.А. Шпигун, 1991), “Макроциклические соединения в аналитической химии” (авторский коллектив, 1993), “Химические тест-методы анализа” (соавторы – В.М. Иванов и В.Г. Амелин, 2002), “Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов: применение в неорганическом анализе” (соавторы – Г.И. Цизин, С.Г. Дмитриенко, Е.И. Моросанова, 2007), “Микрофлюидные системы для химического анализа” (соавторы – А.А. Евстрапов, М.Н. Сляднев, М.А. Проскурнин, 2011) и др. Многие из этих книг были переведены на иностранные языки и вышли за рубежом. Уже упоминались классический университетский учебник “Основы аналитической химии”, сборник задач и вопросов и практическое руководство, которые выдержали несколько дополненных и переработанных изданий (1996–2020).

Ряд книг Ю.А. Золотова посвящен вопросам развития и современного состояния аналитической химии, вкладу химиков-аналитиков в науку. Это "Очерки аналитической химии" (1977), "Аналитическая химия: проблемы и достижения" (1992), "История и методология аналитической химии" (соавтор – В.И. Вершинин, 2007), "Очерки российской аналитической химии" (соавтор – В.К. Карандашев, 2012), "Химический анализ: на пути к совершенству. Кафедра аналитической химии Московского университета" (автор и составитель, 2015), "Очерки истории аналитической химии" (2018), "Объединение химиков в Академии наук" (только что вышла в "Книжной серии ИОНХ РАН", 2021).

Многие издания направлены на популяризацию аналитической химии и химической науки в целом: "Наука. Время. Люди" (1996), "О химическом анализе и о том, что вокруг него" (2004), "Кто будет развивать российскую аналитическую химию" (2018), "Самая востребованная химия" (2020) и др. Наконец, нельзя не назвать книги с путевыми заметками, воспоминаниями, размышлениями, рассказами, эссе – все то, что Юрий Александрович скромно называет английским термином "writing" и что можно отнести к публицистике и художественной литературе: "Семь американских тетрадей" (1989), "Записки научного работника. Академия, университет и многое другое" (2015), "До, после и вместо науки" (2018), "Путешествие по миру для встреч с коллегами" (2016) и др. Около 60 книг подготовлено Ю.А. Золотовым как автором, главным редактором или составителем.

Юрий Александрович всегда очень живо и заинтересованно общается с собеседниками любого уровня, будь это коллеги-академики, сотрудники и преподаватели или аспиранты и студенты, даже младших курсов. Принимая участие в работе ежегодных конференций молодых ученых и студентов, проводимых МГУ, ИОНХ РАН и другими организациями, он всегда с интересом обсуждает с начинающими авторами их доклады.

Многолетняя плодотворная работа Ю.А. Золотова по достоинству оценена Государственными премиями СССР (1972), РСФСР (1991) и Российской Федерации (2000), премиями Совета министров СССР (1985), Правительства РФ (2008); орденами Трудового Красного знамени и "Знак почета", орденом Александра Невского – "За большой вклад в развитие науки и многолетнюю добросовестную работу" (2020); несколькими премиями и медалями РАН, международными и зарубежными наградами (Австрии, Японии, Чехии). Ю.А. Золотов – Заслуженный профессор МГУ, почетный доктор Киевского и Кубанского университетов, почетный иностранный член Королевского общества наук и искусств (Швеция), Японского и Румынского обществ аналитической химии.

В день 90-летия желаем Юрию Александровичу Золотову здоровья, благополучия, новых интересных научных тем и исполнения творческих планов!

А.В. Иванов, И.Н. Киселева

EDN: EWZWXQ
КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ, 2022, том 48, № 10, с. 582–589

УДК 547.772.1:546.47

К 90-летию академика Ю.А. Золотова

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ КАДМИЯ С ДИ(ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)АЛКАН-4,4'-ДИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

© 2022 г.
Е. А. Першина[1, 2], Н. П. Бурлуцкий[3], Д. И. Павлов[1], А. А. Рядун[1], В. П. Федин[1], А. С. Потапов[1, 4, *]

[1] *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*
[2] *Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
[3] *Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия*
[4] *Некоммерческое акционерное общество "Торайгыров Университет", Павлодар, Казахстан*
**e-mail: potapov@niic.nsc.ru*

Поступила в редакцию 16.05.2022 г.
После доработки 18.05.2022 г.
Принята к публикации 18.05.2022 г.

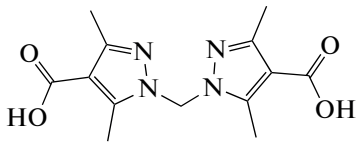
Синтезированы координационные полимеры кадмия(II) с производными ди(пиразол-1-ил)алканов – *бис*(3,5-диметилпиразол-1-ил)метан-4,4'-дикарбоновой кислотой (H_2L^1) и 1,3-*бис*(пиразол-1-ил)пропан-4,4'-дикарбоновой кислотой (H_2L^2). Кристаллическая структура продуктов была установлена методом рентгеноструктурного анализа (CCDC № 2172853 (I), 2172854 (II)). Ионы Cd^{2+} и дикарбоновая кислота с одной метиленовой группой между пиразольными циклами образуют трехмерный координационный полимер с однократным взаимопрорастанием координационных сеток, тогда как в случае трех метиленовых групп образуется двухмерный координационный полимер, слои которого связаны водородными связями с участием молекул воды в координационной сфере ионов Cd^{2+}. В спектрах люминесценции полученных координационных полимеров наблюдалось две полосы – с локальным внутрилигандным возбуждением и переносом заряда металл-лиганд.

Ключевые слова: координационные полимеры, кадмий, пиразол, дикарбоновые кислоты, люминесценция

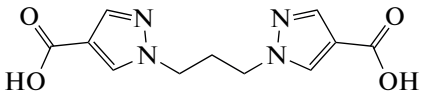
DOI: 10.31857/S0132344X2210005X

Ди(пиразол-1-ил)алканы являются нейтральными бидентатными лигандами, координационная химия которых изучена достаточно хорошо и охарактеризованы комплексы с большинством ионов металлов [1]. Вместе с тем наличие только двух донорных атомов азота в этих лигандах приводит, как правило, к образованию молекулярных комплексов или непористых координационных полимеров [2]. Введение в пиразольные циклы функциональных групп с донорными атомами, способными образовывать дополнительные координационные связи с ионами металлов, должно существенно расширить разнообразие возможных координационных соединений с такими лигандами. Карбоксильные производные самого пиразола ранее успешно применялись для синтеза пористых металл-органических координационных полимеров с ценными сорбционными, каталитическими и люминесцентными свойствами [3–5]. При этом координационная химия дикарбоксильных производных ди(пиразол-1-ил)алканов еще только начинает изучаться и до сих пор была ограничена производными ди(пиразол-1-ил)метана [6, 7]. Недавно нами были разработаны методики синтеза 4,4'-дикарбоксильных производных ди(пиразол-1-ил)алканов с различной длиной полиметиленого линкера и заместителями в пиразольных циклах [8, 9].

В настоящей работе сообщается о первых примерах синтеза металл-органических координационных полимеров с двумя из таких лигандов – *бис*(3,5-диметилпиразол-1-ил)метан-4,4'-дикарбоновой кислотой (**H_2L^1**) и 1,3-*бис*(пиразол-1-ил)пропан-4,4'-дикарбоновой кислотой (**H_2L^2**, схема 1).



H_2L^1



H_2L^2

Схема 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Коммерчески доступные растворители и реагенты марки “х. ч.” использовали без дополнительной очистки. Лиганды H_2L^1 и H_2L^2 синтезировали по разработанным нами ранее методикам [8]. Исходные ди(пиразол-1-ил)алканы получали как описано в [10, 11]. ИК-спектры поглощения в таблетках KBr в диапазоне 4000–400 см$^{-1}$ записывали на Фурье-спектрометре VERTEX 80. Элементный анализ выполняли на CHNS-анализаторе Vario MICRO cube. Дифрактограммы порошкообразных образцов регистрировали на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (излучение CuK_α). Термогравиметрический анализ (**ТГА**) выполняли на термоанализаторе NETZSCH TG 209 F1 при линейном нагревании образцов со скоростью 10°C/мин в атмосфере гелия.

Спектры фотолюминесценции и возбуждения люминесценции, а также времена жизни фотолюминесценции снимали на спектрофлуориметре Fluorolog-3 (Horiba Jobin Yvon) с охлаждаемым модулем регистрации фотонов PC177CE-010, оснащенным фотоэлектронным умножителем R2658. Прибор оснащен системой измерения времени жизни флуоресценции на основе технологии времякоррелированного счета единичных фотонов (TCSPC) для измерения кинетики затухания эмиссии. Для измерения времен жизни в наносекундном диапазоне прибор укомплектован набором твердотельных лазеров различных длин волн.

РСА. Кристаллографические данные для соединений I и II получены при 170 K на автоматическом дифрактометре Agilent Xcalibur, оснащенном двухкоординатным детектором AtlasS2 (графитовый монохроматор, λ(MoK_α) = 0.71073 Å, ω-сканирование с шагом 0.5°). Интегрирование, учет поглощения, определение параметров элементарной ячейки проведены с использованием пакета программ CrysAlisPro [12]. Кристаллические структуры расшифрованы с использованием пакета SHELXT [13] и уточнены полноматричным МНК в анизотропном (за исключением атомов водорода) приближении с использованием пакета SHELXL [14]. Кристаллографические данные и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 1.

Координаты атомов и другие параметры соединений I и II депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC № 2172853 (I), 2172854 (II); deposit@ccdc.cam.ac.uk; www: http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Синтез координационного полимера {[Cd(L^1)] · · DMF}$_n$ (I). В стеклянную виалу объемом 4 мл с завинчивающейся крышкой помещали $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (16 мг, 0.052 ммоль) и дикарбоновую кислоту H_2L^1 (15 мг, 0.051 ммоль), добавляли 1 мл смеси ДМФА–H_2O–EtOH (4 : 2 : 1) и выдерживали в термошкафу при 100°C в течение 48 ч. Выпавшие желтоватые кристаллы отфильтровывали, промывали этанолом и высушивали на воздухе. Выход 18 мг (75%).

ИК-спектр (ν, см$^{-1}$): 3022 ν(C–H$_{алиф}$), 2926 ν(C–H$_{алиф}$), 1657 ν_{as}(COO$^-$), 1572 ν(Pz), 1485 ν_s(COO$^-$), 1008 ν(Pz).

Найдено, %:	C 40.4;	H 4.5;	N 14.3.
Для $C_{16}H_{21}N_5O_5Cd$			
вычислено, %:	C 40.39;	H 4.45;	N 14.72.

Синтез координационного полимера {[Cd(L^2)-(H_2O)$_2$] · DMF}$_n$ (II) выполняли аналогично соединению I из $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (16 мг, 0.052 ммоль) и дикарбоновой кислоты H_2L^2 (14 мг, 0.053 ммоль) в 10 мл смеси ДМФА–H_2O–EtOH (4 : 2 : 1). Выход бесцветных кристаллов 16 мг (64%).

ИК-спектр (ν, см$^{-1}$): 3287 ш ν(O–H), 3130 ν(C–H$_{аром}$), 2941 ν(C–H$_{алиф}$), 1659 ν_{as}(COO$^-$), 1562 ν(Pz), 1429 ν_s(COO$^-$), 1004 ν(Pz).

Найдено, %:	C 34.6;	H 4.0;	N 14.1.
Для $C_{14}H_{21}N_5O_7Cd$			
вычислено, %:	C 34.76;	H 4.38;	N 14.48.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Координационные полимеры I и II были получены при взаимодействии нитрата кадмия с дикарбоновыми кислотами H_2L^1 или H_2L^2 в сольвотермальных условиях в смеси растворителей ДМФА–H_2O–EtOH (4 : 2 : 1) при 100°C. Условия синтеза оптимизировали варьированием температуры и состава растворителя с целью получения монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа.

Соединение I кристаллизуется в тетрагональной сингонии, в хиральной пространственной

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры эксперимента и уточнения для соединений I и II

Параметр	Значение	
	I	II
Формула	$C_{13}H_{14}N_4O_4Cd$	$C_{14}H_{21}N_5O_7Cd$
M	402.69	483.77
Сингония	Тетрагональная	Моноклинная
Пр. группа	$P4_32_12$	$P2_1/n$
Z	8	4
a, Å	12.4691(5)	11.1572(3)
b, Å	12.4691(5)	12.0791(3)
c, Å	21.1780(12)	13.1659(4)
β, град	90	91.814(2)
V, Å^3	3292.7(3)	1773.47(8)
ρ(выч.), г см$^{-3}$	1.625	1.812
μ, см$^{-1}$	1.35	1.28
F(000)	1600	976
Измеренных отражений	8851	8648
Независимых отражений (R_{int})	3714 (0.046)	3943 (0.020)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	3431	3514
Число параметров	203	256
R_1	0.055	0.023
wR_2	0.129	0.049
GOOF	1.25	1.040
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$, e Å^{-3}	1.39/–0.73	0.38/–0.34
Параметр Флэка	0.04(3)	

группе $P4_32_12$ (табл. 1). Асимметрическая единица включает одну молекулу лиганда L^1 в депротонированной форме и один ион Cd^{2+}. Элементарная ячейка содержит восемь формульных единиц. Ион Cd^{2+} находится в искаженном октаэдрическом окружении и координирует три аниона лиганда L^1 – два посредством карбоксильных групп с бидентатной координацией и один за счет атомов азота в положениях 2 пиразольных циклов по бидентатно-циклическому типу координации (рис. 1а). В результате анионы лиганда L^1 связывают ионы Cd^{2+} в трех направлениях с образованием трехмерного координационного полимера (рис. 1б). Связывающие соседние ионы Cd^{2+} лиганды L^1 располагаются по спирали, что обусловливает хиральность структуры в целом. При упаковке две сетки координационного полимера взаимно конкатенированы (рис. 1в).

Соединение II кристаллизуется в моноклинной сингонии, в центросимметричной пространственной группе $P2_1/n$ (табл. 1). Асимметрическая единица включает один ион Cd^{2+}, одну молекулу лиганда L^2 в депротонированной форме, две молекулы воды и одну молекулу ДМФА. Элементарная ячейка включает четыре формульных единицы. Ион Cd^{2+} находится в незначительно искаженном октаэдрическом окружении и координирует три аниона лиганда L^2 – два посредством карбоксильных групп с монодентатной координацией и один за счет атомов азота в положениях 2 пиразольных циклов по бидентатно-циклическому типу координации с образованием восьмичленного хелатного цикла (рис. 2а). Два координационных места иона Cd^{2+} занимают две молекулы воды. В целом соединение II представляет собой двухмерный координационный полимер, слои которого располагаются параллельно кристаллографической плоскости *ab* (рис. 2б). Упаковка слоев приводит к образованию каналов, ориентированных вдоль кристаллографической оси *c*, заполненных сольватными молекулами ДМФА. При упаковке слои связываются водородными связями между координированными молекулами воды (рис. 2в, межатомное расстояние O(5)–O(6) 2.849(2) Å), а также между молекулами воды и

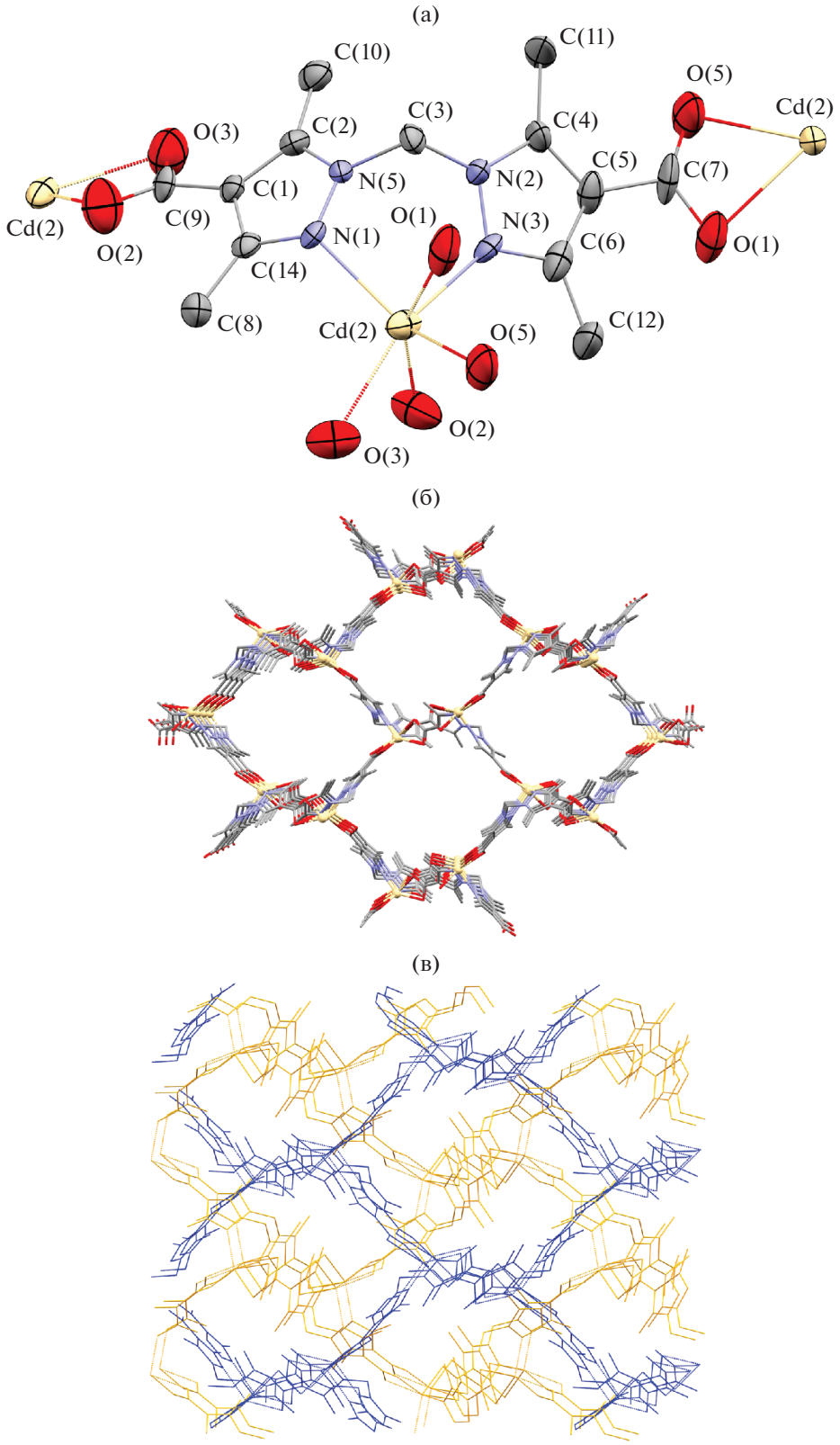


Рис. 1. Элементарное звено координационного полимера I (а); структура трехмерной сетки I (б); фрагмент кристаллической структуры I, показывающий однократное взаимопрорастание координационных сеток. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 50%, атомы водорода не показаны.

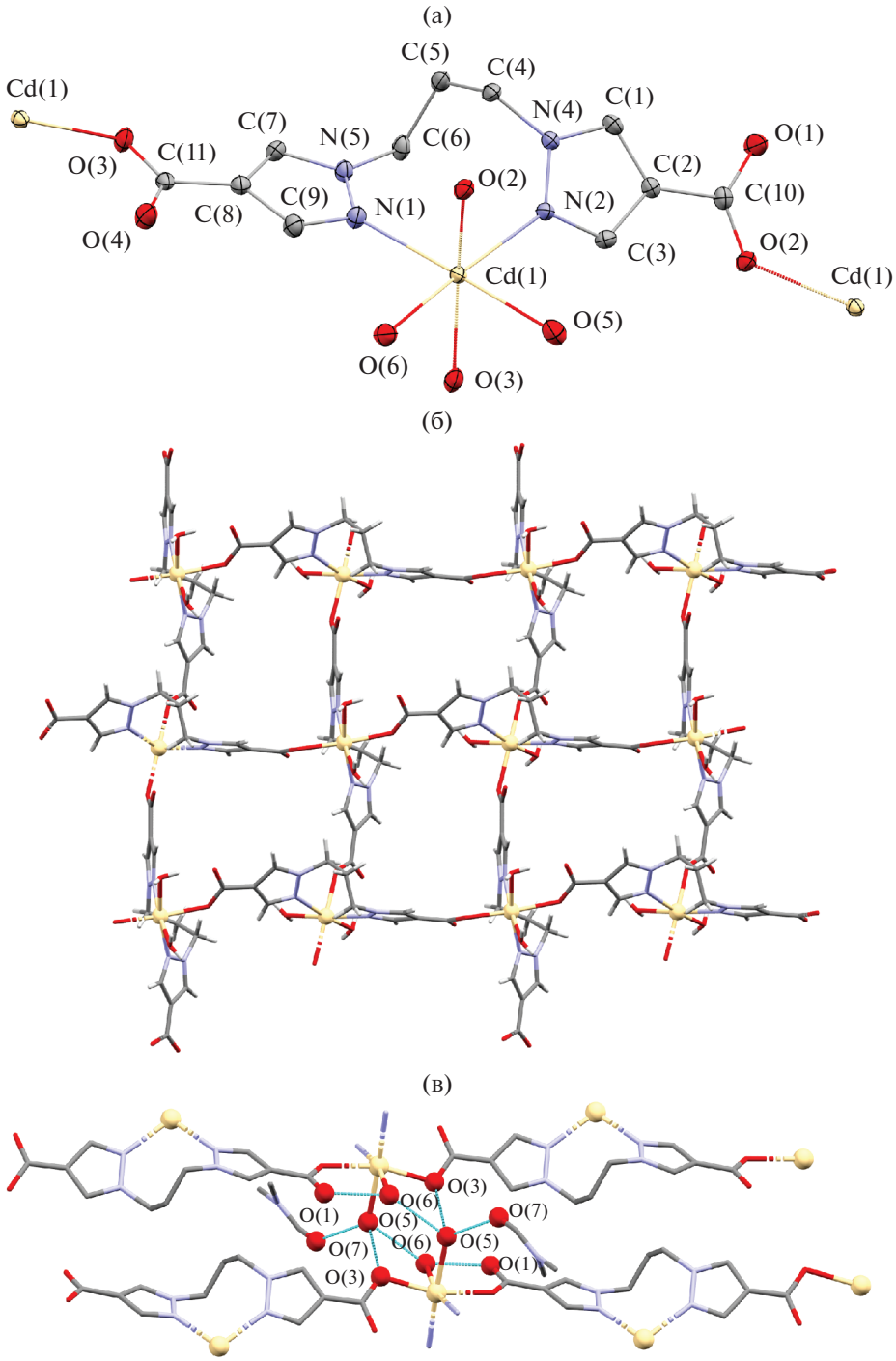


Рис. 2. Элементарное звено координационного полимера II (а); фрагмент двухмерной сетки II (б); фрагмент кристаллической структуры II, показывающий образование водородных связей с участием молекул воды. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 50%, атомы водорода не показаны, сольватные молекулы ДМФА не показаны.

атомами кислорода карбоксилатных групп (расстояние O(3)–O(5) 2.665(2) Å). Молекулы воды также образуют водородные связи с атомами кислорода сольватных молекул ДМФА (O(5)–O(7) 2.662(2) Å) и атомами кислорода карбоксильных групп в пределах одного слоя (O(1)–O(6) 2.583(2) Å).

Значения длин связей в координационных полиэдрах ионов Cd^{2+} в соединениях I и II приведены в табл. 2.

Фазовая и химическая чистота соединений I и II была подтверждена методами рентгенофазового и элементного анализов, расчетные и экспери-

Таблица 2. Избранные длины связей в структурах соединений I и II

Соединение I		Соединение II	
Связь	*d*, Å	Связь	*d*, Å
Cd(2)–O(5)	2.237(7)	Cd(1)–O(3)	2.2625(14)
Cd(2)–O(2)^{i}	2.281(8)	Cd(1)–O(2)^{iii}	2.3076(14)
Cd(2)–N(1$^{ii)ii}$	2.319(6)	Cd(1)–N(2)^{iv}	2.3106(16)
Cd(2)–N(3$^{ii)ii}$	2.353(7)	Cd(1)–N(1)^{iv}	2.3322(16)
Cd(2)–O(30)^{i}	2.372(8)	Cd(1)–O(5)	2.3486(15)
Cd(2)–O(1)	2.487(8)	Cd(1)–O(6)	2.3552(15)
Cd(2)– C(7)	2.678(10)		
Cd(2)– C(9)^{i}	2.704(9)		

Операции симметрии: ^{i} $-x + 2, -y + 1, z + 1/2$; ^{ii} $x + 1/2, -y + 1/2, -z + 5/4$; ^{iii} $x + 1, y - 1, z$; ^{iv} $-x + 1/2, y - 1/2, -z + 3/2$.

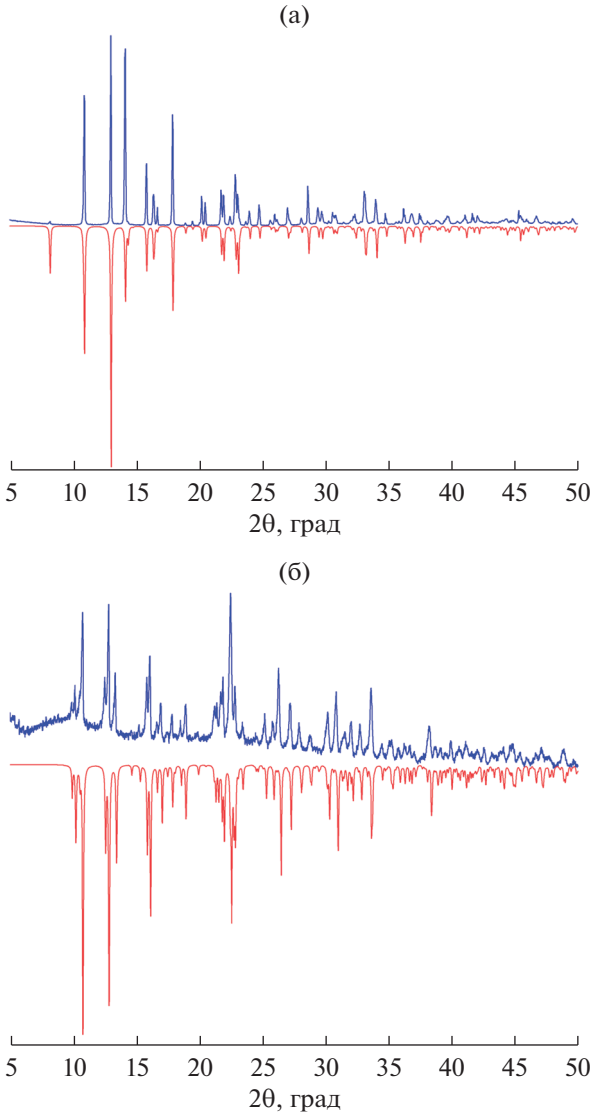


Рис. 3. Экспериментальные (вверху) и расчетные (внизу) дифрактограммы порошков координационных полимеров I (а) и II (б).

ментальные дифрактограммы приведены на рис. 3.

По данным ТГА, соединение I практически не теряет массу при нагревании до 300°C, а затем происходит потеря включенных молекул растворителя, протекающая одновременно с разложением каркаса (рис. 4). Термическое разложение соединения II протекает в несколько ступеней. В интервале 85–125°C происходит потеря двух координированных молекул воды и частично сольватных молекул ДМФА. Полное удаление молекул ДМФА заканчивается при 280°C, а выше этой температуры начинается разложение координационного полимера (рис. 4).

В ИК-спектрах координационных полимеров наблюдаются характеристичные интенсивные полосы валентных колебаний пиразольных циклов вблизи 1560 и 1005 см$^{-1}$, а также полосы асимметричных и симметричных валентных колеба-

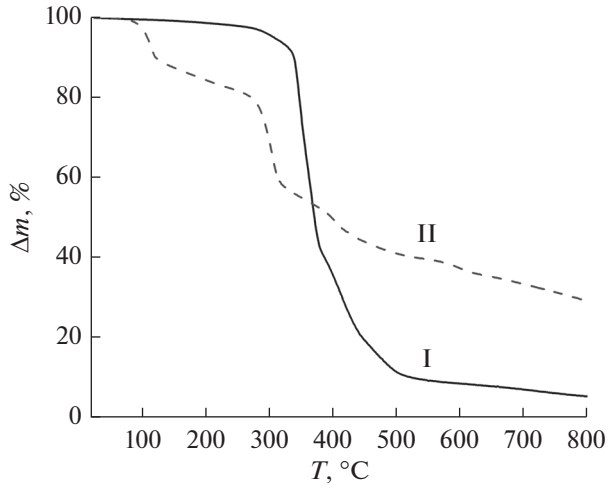


Рис. 4. Термогравиметрические кривые координационных полимеров I и II.

ний карбоксилатных групп. В ИК-спектре соединения I эти полосы расположены на меньшем расстоянии друг от друга ($\Delta = \nu_{as}(COO^-) - \nu_s(COO^-) = 172$ см$^{-1}$) по сравнению со спектром соединения II ($\Delta = 230$ см$^{-1}$). Различие в положениях указанных полос согласуется с различным способом координации карбоксилатных групп – бидентатно-циклическим в соединении I и монодентатным в соединении II [15].

Координационные соединения кадмия(II) часто проявляют выраженную люминесценцию [16, 17], в связи с этим нами были исследованы люминесцентные свойства синтезированных координационных полимеров I и II и входящих в их состав лигандов. В спектре возбуждения фотолюминесценции лиганда H_2L^1 наблюдается широкая полоса с максимумом поглощения при 272 нм и плечом около 310 нм, соответствующими n–π*- и π–π*-переходам в пиразольных циклах. Полоса эмиссии имеет колебательную структуру с максимумом 380 нм, положение которого не зависит от длины волны возбуждения (рис. 5а). Спектры возбуждения и эмиссии лиганда H_2L^2 содержат по одной полосе с максимумами 277 и 343 нм.

Спектры возбуждения люминесценции соединений I и II имеют сложный вид и состоят из нескольких полос с максимумами 376, 291 нм для соединения I и 376, 309, 274 нм для соединения II (рис. 5б). В спектре эмиссии соединения I наблюдается полоса при 370 нм и плечо около 460 нм. Аналогично, в спектре эмиссии соединения II присутствует полоса с максимумом 340 нм, а длинноволновая полоса вместо плеча имеет выраженный максимум при 470 нм (рис. 5б). Близость положений максимумов поглощения и эмиссии коротковолновых полос к соответствующим полосам в спектрах свободных лигандов позволяет отнести их к внутрилигандной флуоресценции, а появляющиеся в спектрах эмиссии координационных полимеров I и II длинноволновые полосы следует связывать с переходами металл–лиганд (MLCT).

Таким образом, были синтезированы и структурно охарактеризованы координационные полимеры кадмия с дикарбоксильными производными ди(пиразол-1-ил)алканов, демонстрирующих потенциал этих новых лигандов для построения координационных полимеров различной размерности. Координационный полимер II является первым примером координационного соединения с дикарбоновой кислотой H_2L^2, а I – лишь вторым примером с анионами кислоты H_2L^1 в качестве лигандов.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

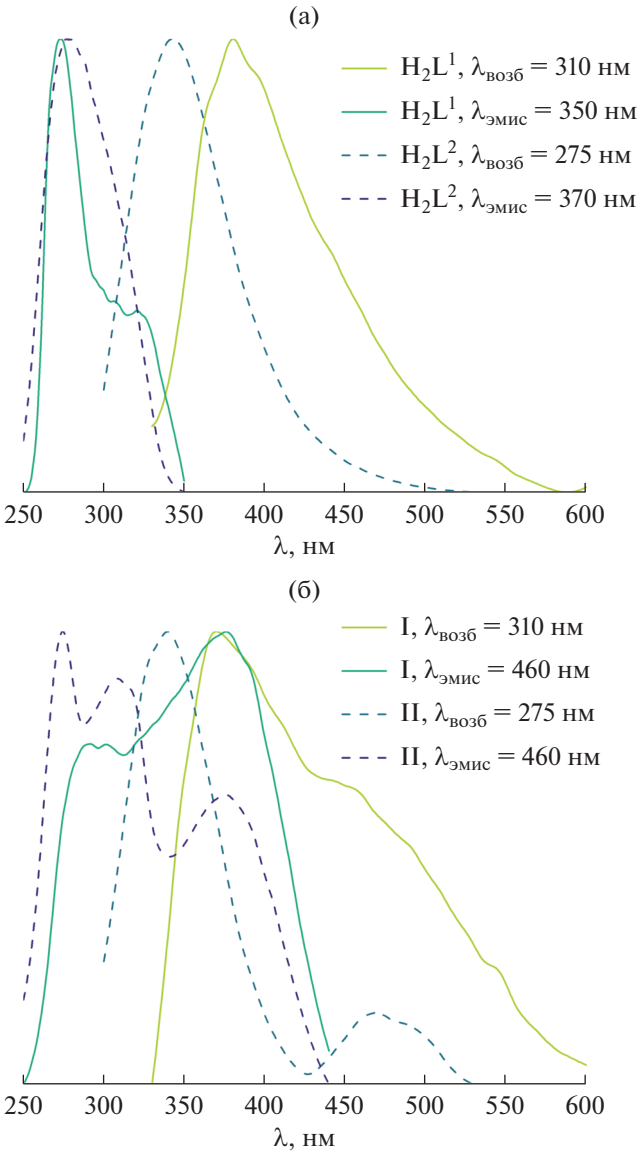


Рис. 5. Спектры возбуждения и эмиссии фотолюминесценции дикарбоновых кислот H_2L^1, H_2L^2 (а) и координационных полимеров I и II (б).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант № AP08856049). Физико-химическая характеризация синтезированных соединений осуществлялась в центре коллективного пользования ИНХ СО РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проекты № 121031700321-3 и 121031700313-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pettinari C., Pettinari R.* // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. P. 663.

2. *Potapov A.S., Domina G.A., Petrenko T.V. et al.* // Polyhedron. 2012. V. 33. P. 150.
3. *Liu Q., Song Y., Ma Y. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. P. 488.
4. *Belousov Y.A., Drozdov A.A., Taydakov I.V. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 445. Art 214084.
5. *Wu T., Huang S., Yang H. et al.* // ACS Mater. Lett. 2022. V. 4. P. 751.
6. *Kivi C.E., Gelfand B.S., Dureckova H. et al.* // Chem. Commun. 2018. V. 54. P. 14104.
7. *Gimeno-Fonquernie P., Liang W., Albalad J. et al.* // Chem. Commun. 2022. V. 58. P. 957.
8. *Burlutskiy N.P., Potapov A.S.* // Molecules. 2021. V. 26. 413.
9. *Pershina E.A., Pavlov D.I., Burlutskiy N.P., Potapov A.S.* // Molbank. 2021. № 4. Art. M1298.
10. *Potapov A.S., Domina G.A., Khlebnikov A.I., Ogorodnikov V.D.* // European J. Org. Chem. 2007. P. 5112.
11. *Potapov A.S., Khlebnikov A.I.* // Polyhedron. 2006. V. 25. P. 2683.
12. CrysAlisPro. Agilent Technologies. Version 1.171.34.49 (release 20-01-2011 CrysAlis171.NET).
13. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
14. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
15. *Deacon G.B., Phillips R.J.* // Coord. Chem. Rev. 1980. V. 33. P. 227.
16. *Ковалев В.В., Кокунов Ю.В., Шмелев М.А. и др.* // Коорд. химия. 2021. Т. 47. № 4. С. 237 (*Kovalev V.V., Kokunov Y.V., Shmelev M.A et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. P. 272). https://doi.org/10.1134/S1070328421040047
17. *Павлов Д.И., Рядун А.А., Самсоненко Д.Г. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2021. Т. 70. № 5. С. 857 (*Pavlov D.I., Ryadun A.A., Samsonenko D.G. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2021. V. 70. P. 857). https://doi.org/10.1007/s11172-021-3159-6

EDN: HTRJUW
КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ, 2022, том 48, № 10, с. 590–597

УДК 544.971;546.02;661.847

К 90-летию академика Ю.А. Золотова

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕНТАФТОРБЕНЗОАТА ЦИНКА $[Zn_2(H_2O)(C_6F_5COO)_4(Py)_4]$

© 2022 г. И. П. Малкерова[1], Д. Б. Каюмова[1], Е. В. Белова[2], М. А. Шмелев[1], А. А. Сидоров[1], А. С. Алиханян[1, *]

[1] *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
[2] *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
**e-mail: alikhan@igic.ras.ru*

Поступила в редакцию 15.03.2022 г.
После доработки 14.04.2022 г.
Принята к публикации 16.04.2022 г.

При взаимодействии пентафторбензоата цинка $[Zn(H_2O)(C_6F_5COO)_2]_n$ с избытком пиридина (Py, соотношение Zn : Py = 1 : 4) выделены кристаллы комплекса $[Zn_2(H_2O)(C_6F_5COO)_4(Py)_4]$ (I). Кристаллическая упаковка I стабилизирована многочисленными внутри- и межмолекулярными взаимодействиями π...π, O...H, F...π, C–H...F и C–H...O. Соединение охарактеризовано по данным РСА (CCDC № 2157445), ИК-спектроскопии, C,H,N-анализа и РФА. Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом газовой фазы исследован процесс парообразования $[Zn_2(H_2O)(C_6F_5COO)_4(Py)_4]$. Установлено, что этот процесс протекает в три стадии с последовательным переходом в пар молекул пиридина, частичным гидролизом и конгруэнтной сублимацией пентафторбензоата цинка с образованием свободных молекул $Zn(C_6F_5)_2$ и CO_2. Рассчитаны абсолютные величины парциальных давлений насыщенного пара и стандартные энтальпии образования $\Delta_f H^\circ_{298}(Zn(C_6F_5COO)_2$, тв.) ≤ –2634.1 ± 32.2 кДж/моль, $\Delta_f H^\circ_{298}$ $(Zn(C_6F_5)_2$, г.) ≤ –1422.6 ± 31.3 кДж/моль.

Ключевые слова: РСА, РФА, масс-спектрометрия, синтез, структура пентафторбензоат цинка, нековалентные взаимодействия, термодинамика, парообразование, стандартные энтальпии образования

DOI: 10.31857/S0132344X22100048

Востребованные современной промышленностью тонкие оксидные пленки индия-олова (ITO) имеют высокую стоимость, что побуждает искать более дешевые аналоги, в качестве которых среди прочих материалов были предложены оксид цинка [1–4] и допированный фтором оксид цинка (**FZO**) [2, 3]. Пленки и наночастицы оксида цинка, получаемые различными методами, нашли применение в области фотокатализа [4], изготовлении сенсоров [5–9] и в биомедицине [10, 11]. По сравнению с оксидом цинка FZO имеет ряд преимуществ: аномально большой линейный электрооптический эффект [12] и более однородные катодолюминесцентные свойства [13], что делает его еще более привлекательным для коммерческого использования.

Для получения FZO зачастую применяют различные комбинации прекурсоров – источников ZnO и фторирующих агентов, например диэтилцинк и гексафторпропен [5] или ацетат цинка и фторид аммония [14]. В [15] продемонстрирована возможность получения оксидных пленок с содержанием фтора около 1.2% из фторированных кетоиминатов цинка. Использование таких прекурсоров дает ряд преимуществ: они летучи, не требуют присутствия кислорода в процессе осаждения, осаждаются при температуре прекурсора 250°C и подложки 400°C, имеют очень низкое загрязнение углеродом в объеме. Британские ученые [16], получившие допированные фтором пленки оксида олова из фторсодержащих карбоксилатов, потерпели неудачу при попытке получения таким способом FZO [17]. Было интересно изучить процесс парообразования пентафторбензоата цинка, чтобы понять состав газовой фазы и найти его термодинамические характеристики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции по синтезу комплекса $[Zn_2(H_2O)(C_6F_5COO)_4(Py)_4]$ (**I**) проводили на воздухе с использованием коммерчески доступных пиридина (Py, ≥99%, Sigma-Aldrich) и этанола

(96%). Соединение $[Zn(H_2O)(C_6F_5COO)_2]_n$ синтезировали по известной методике [18].

ИК-спектры соединения I регистрировали на ИК-спектрофотометре с Фурье-преобразованием Spectrum 65 (PerkinElmer) методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в интервале частот 4000–400 см$^{-1}$. Элементный анализ выполняли на CHNS-анализаторе EuroEA 3000 (EuroVector).

РСА монокристалла соединения выполнен на дифрактометре Bruker D8 Venture, оборудованном CCD-детектором (MoK_α, λ = 0.71073 Å, графитовый монохроматор) [19]. Введена полуэмпирическая поправка на поглощение по программе SADABS [20]. Структура расшифрована прямыми методами и уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Положение атомов водорода генерировано геометрически. Все атомы водорода уточнены в изотропном приближении в модели "наездника". Расчеты проведены по комплексу программ SHELX [21] с использованием OLEX2 [22]. Геометрия полиэдра атома металла определена с использованием программы SHAPE 2.1 [23, 24].

Координаты атомов и другие параметры соединения депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2157445) deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Кристаллографические данные и детали уточнения структуры I при T = 100(2) K: $C_{48}H_{22}N_4O_9F_{20}Zn_2$, M_w = 1309.43 г/моль, моноклинная сингония, пр. гр. $C2/c$, a = 15.255(3), b = 14.483(3), c = 23.583(4) Å, α = 90°, β = 108.273(15)°, γ = 90°, V = 4947.9(17) Å^3, Z = 4, ρ(выч.) = 1.758 г см$^{-3}$, μ = 1.106 мм$^{-1}$, 1.988° ≤ θ ≤ 30.506°, сегмент сферы $-21 \le h \le 20$, $-20 \le k \le 18$, $-28 \le l \le 33$, T_{min}/T_{max} = 0.725/0.811, 37 175 измеренных отражений, 7525 независимых отражений, 6149 отражений с $I > 2.0\sigma(I)$, R_{int} = = 0.0491, GOOF = 1.033, R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0325, wR_2 ($I > 2\sigma$(I)) = 0.0720, R_1 (все данные) = 0.0462, wR_2 (все данные) = 0.0764, $\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$, е Å^{-3} = = –0.462/0.387.

Рентгенофазовый анализ (**РФА**) образца проведен на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α, λ = 1.54060 Å, Ni-фильтр, LYNXEYE детектор, геометрия на отражение). Шаг съемки 0.02° 2θ, интервал съемки 5°–40° 2θ. Сравнение экспериментальной дифрактограммы с теоретической проводили с использованием программного обеспечения TOPAS 4.

Синтез $[Zn_2(H_2O)(C_6F_5COO)_4(Py)_4]$ (I). Навеску соединения $[Zn(H_2O)(C_6F_5COO)_2]_n$ (0.100 г, 0.198 ммоль) растворяли в 15 мл EtOH в течение 20 мин при 70°C и к горячему раствору добавляли 66 мкл пиридина (0.792 ммоль, Zn : Py = 1 : 4). Полученный бесцветный раствор выдерживали при 70°C в закрытой виале. Образовавшиеся через 3 сут бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным EtOH (T = ~5°C). Выход соединения I 0.093 г (72.1% в расчете на соединение $[Zn(H_2O)(C_6F_5COO)_2]_n$).

Найдено, %:	C 44.2;	H 1.4;	N 4.0.
Для $C_{48}H_{22}N_4O_9F_{20}Zn_2$			
вычислено, %:	C 44.0;	H 1.7;	N 4.3.

ИК-спектр (НПВО; ν, см$^{-1}$): 3071 сл, 2631 сл, 1662 с, 1600 с, 1589 с, 1562 ср, 1522 с., 1491 с, 1448 с, 1381 с, 1291 с, 1225 ср, 1155 с, 1140 ср, 1100 с, 1072 с, 1041 с, 991 с, 929 с, 918 ср, 863 ср, 829 с, 761 с, 733 с, 698 с, 685 с., 650 ср, 632 с, 578 с, 509 ср, 480 ср, 453 ср, 420 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения пентафторбензоатов *d*- и 4*f*-металлов ранее мы разработали следующую методику: к свежеосажденному гидроксиду соответствующего металла в воде, получаемого *in situ*, добавляли стехиометрическое количество пентафторбензойной кислоты и перемешивали до полного растворения осадка [25, 26]. Полученные растворы выдерживали при комнатной температуре и медленном испарении до образования кристаллов. Однако в случае цинка данный подход не позволил получить кристаллы пентафторбензоата соответствующего металла, пригодные для РСА, поскольку формировался исключительно белый аморфный осадок.

Нами была предложена новая методика синтеза пентафторбензоата цинка, основанная на обменной реакции между нитратом цинка и калиевой солью пентафторбензойной кислоты в этаноле. В результате удалось выделить кристаллы нового соединения состава $[Zn(H_2O)(C_6F_5COO)_2]_n$ [18]. Преимуществом данной методики является простота проведения эксперимента и высокий выход целевого продукта, приближенный к количественному. Задача использования полученного пентафторбензоата цинка для указанных во введении целей осложнялась тем, что данное соединение, по нашему мнению, не слишком подходит для этого из-за большого содержания воды, достаточного, чтобы обеспечить гидролиз и низкую летучесть продуктов. Было показано, что при взаимодействии $[Zn(H_2O)(C_6F_5COO)_2]_n$ с пиридином (Py) (соотношение Zn : Py = 1 : 4) формируется биядерный молекулярный комплекс $[Zn_2(H_2O)(C_6F_5COO)_4(Py)_4]$ (рис. 1), который содержит вдвое меньшее количество воды.

Строение полученного соединения определено методом рентгеноструктурного анализа, фазо-

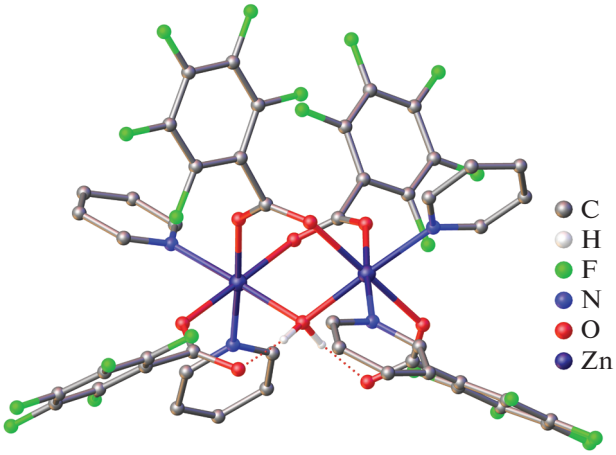


Рис. 1. Строение комплекса I. Атомы водорода в молекуле пиридина не показаны.

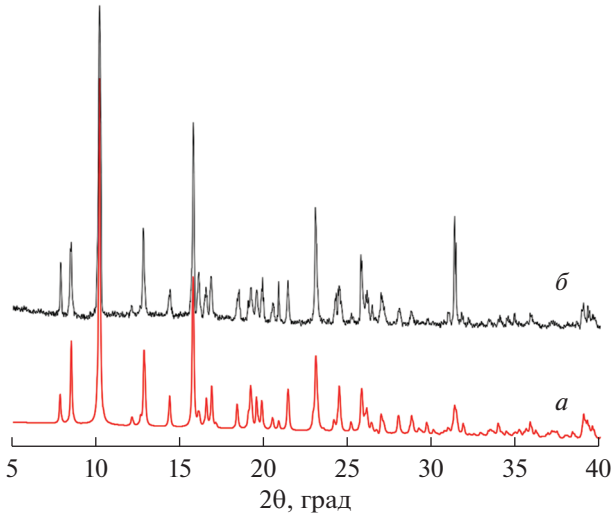


Рис. 2. Сравнение расчетной дифрактограммы (а) с полученной экспериментально (б) для соединения I.

вая чистота и состав комплекса подтверждены данными РФА (рис. 2) и элементного анализа.

По данным РСА, соединение I кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $C2/c$ с центром инверсии между ионами цинка. В структуре I ионы металлов связаны двумя мостиковыми анионами $C_6F_5COO^-$ и мостиковой молекулой воды (Zn...Zn 3.679(1) Å; Zn–O(μ^2-C_6F_5COO) 2.089(1), 2.109(1) Å; Zn–O(μ^2-H_2O) 2.142(1) Å). Каждый металлоцентр достраивает свое окружение до октаэдрического (ZnN_2O_4, S_Q(Zn) = 0.107 [23, 24] координацией атомов O монодентатно связанного аниона $C_6F_5COO^-$ и двух молекул пиридина (Zn–O(κ^1-C_6F_5COO) 2.162(1); Zn–N(Py) 2.116(1), 2.139(1) Å).

Соединения состава $[M_2^{2+}(H_2O)(RCOO^-)_4(Py)_4]$ ранее были получены для ряда переходных металлов (Ni [27], Mn [28], Co [29], Cu [30]), тогда как для иона цинка это первый пример такого комплекса, поскольку для цинка более типично формирование моноядерных или биядерных комплексов состава $[Zn(RCOO)_2(Py)_2]$ или $[Zn_2(RCOO)_4(Py)_2]$ [31–37].

Координированная молекула воды формирует внутримолекулярные водородные связи с атомами O двух монодентатно связанных анионов $C_6F_5COO^-$ (O(1*w*)–O(2)) 2.572(1) Å, O(1*w*)H(1*w*)O(2) 169.2°) (рис. 1).

В упаковке комплекса наблюдается близкая к параллельной ориентация ароматических фрагментов C_6F_5 и Py соседних молекул (угол между плоскостями, кратчайшее расстояние между плоскостями и расстояние между центроидами пентафторбензоатных анионов составляют 0.04°, 3.292 и 3.628 Å, а между молекулами пиридина 3.57°, 3.495 и 3.641 Å соответственно (рис. 3). Это указывает на формирование π–π-взаимодействий между ними. Также наблюдается дополнительная стабилизация кристаллической структуры за счет формирования взаимодействий C–H...F, C–H...O и C–F...π с образованием каркасной супрамолекулярной структуры (C–H...F 2.46–2.50, C...F 3.050–3.179 Å, угол C–H...F 120°–129° для взаимодействий C–H...F; C–H...O 2.46–2.59, C...O 3.026–3.312 Å, угол C–H...O 113°–150° для взаимодействий C–H...O; C–F...π 3.17–3.51 Å для взаимодействий C–F... π).

Аналогичная стабилизация кристаллических упаковок наблюдалась в случае пентафторбензоатных комплексов кадмия и гетерометаллических соединений {Cd-Ln}, где нековалентные взаимодействия приводили к значительному искажению геометрии комплексов и формированию новых типов полимерных структур [26, 38].

Изучение процесса сублимации (парообразования) комплекса выполняли на приборе МС 1301 эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом состава газовой фазы в интервале температур 300–575 K. Подробное описание методики и прибора приведено в [39]. В работе использовали молибденовые эффузионные ячейки Кнудсена с отношением площади испарения к площади эффузии ~600. Температуру измеряли Pt/Pt-Rh-термопарой и поддерживали постоянной с точностью ±1°.

Масс-спектр газовой фазы над синтезированном препаратом в зависимости от времени и температуры эксперимента приведен в табл. 1. Анализ данных показал, что парообразование комплекса может быть описано тремя последовательными стадиями. На первой стадии, начинающейся при комнатной температуре и протекающей до 80–

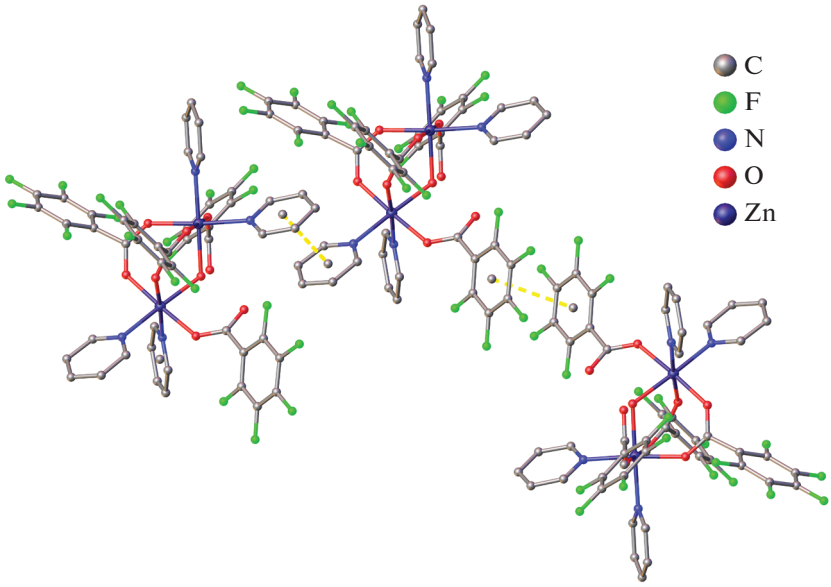


Рис. 3. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса I (π–π-взаимодействия показаны пунктирной линией).

100°C, происходит сублимация пиридина (1), далее, в интервале температур 150–230°C наблюдается частичный гидролиз комплекса с переходом пентафторбензойной кислоты в газовую фазу (2). После завершения гидролиза при более высокой температуре начинает заметно протекать процесс сублимации оставшейся навески пентафторбензоата цинка (3).

$$\mathrm{Zn(C_6F_5COO)_2 \cdot 0.5H_2O \cdot 2Py(тв.)} \rightarrow \mathrm{Zn(C_6F_5COO)_2 \cdot 0.5H_2O(тв.) + 2Py(г.)}, \quad (1)$$

$$4\left[\mathrm{Zn(C_6F_5COO)_2 \cdot 0.5H_2O}\right]\mathrm{(тв.)} \rightarrow 3\mathrm{Zn(C_6F_5COO)_2(тв.)} + \mathrm{Zn(OH)_2(тв.)} + 2\mathrm{C_6F_5COOH(г.)}, \quad (2)$$

$$\mathrm{Zn(C_6F_5COO)_2(тв.)} \rightarrow \mathrm{Zn(C_6F_5)_2(г.)} + 2\mathrm{CO_2(г.)}. \quad (3)$$

Как видно из табл. 1 сигналы, соответствующие молекулам пиридина, практически отсутствуют в масс-спектре газовой фазы. Данный результат можно объяснить слабым взаимодействием комплекса с пиридином, который переходит в газовую фазу при комнатной температуре еще до начала изме-

Таблица 1. Масс-спектры газовой фазы над комплексом I ($U_{\text{иониз}}$ = 70 В)

m/z	Ион	I, отн. ед.		
		T = 423 K	T = 446 K	T = 503 K
		1 стадия	2 стадия	3 стадия
79	Py^+	67	3	
167	$C_6F_5^+$	100	100	
192	$C_6F_4COO^+$	3	10	2.5
211	$C_6F_5COO^+$	3	8	0.25
64	$^{64}Zn^+$			20
230	$ZnC_6F_5^+$			70
249	$ZnFC_6F_5^+$			90
334	$C_{12}F_{10}^+$			4
396	$Zn(C_6F_5)_2^+$			100

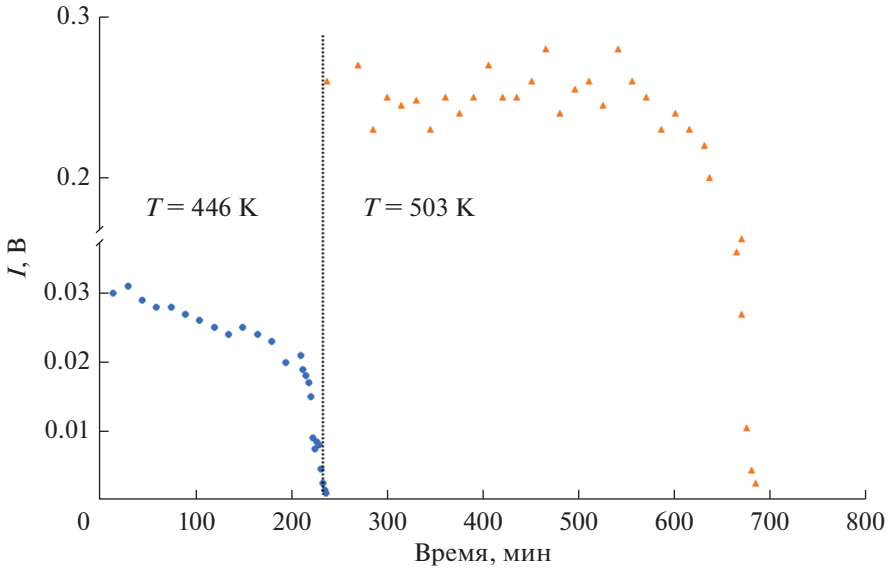


Рис. 4. Изотерма полной сублимации известной навески комплекса I. Показаны второй (T = 446 K) и третий (T = 503 K) этапы, соответствующие парообразованию образованной при гидролизе кислоты C_6F_5COOH и конгруэнтной сублимации фазы $Zn(C_6F_5COO)_2$ соответственно.

рений. После окончания эксперимента в эффузионной камере осталось небольшое количество оксида цинка, образовавшегося при разложении гидроксида цинка на второй стадии парообразования.

Для определения абсолютных величин парциальных давлений компонентов газовой фазы и характера парообразования фазы пентафторбензоата цинка было проведено несколько экспериментов по полной сублимации пиридинового комплекса. Результат одного из экспериментов представлен на рис. 4, на котором, по причине, указанной выше, показаны только второй (T = 446 K) и третий (T = 503 K) этапы парообразования. Первоначальные, монотонно уменьшающиеся интенсивности ионных токов соответствуют молекулам кислоты, образованной при гидролизе на второй стадии парообразования. Последующие, постоянные интенсивности основных ионных токов отвечают конгруэнтной сублимации фазы $Zn(C_6F_5COO)_2$. Анализ кривых эффективности ионизации ионов масс-спектра показал, что насыщенный пар состоит главным образом из молекул $Zn(C_6F_5)_2$, CO_2. Определить природу иона $C_{12}F_{10}^+$ из-за его малой интенсивности в масс-спектре не удалось, но скорее всего, это осколочный или перегруппировочный ион. Таким образом, процесс парообразования пентафторбензоата цинка может быть представлен реакцией (3).

Для первого этапа парообразования комплекса расчет давления паров пиридина не проводился из-за невозможности точного измерения соответствующих интенсивностей ионных токов в начале эксперимента. Расчет величины парциального давления пентафтордифенила цинка при конгруэнтной сублимации пентафторбензоата цинка выполняли по уравнению Герца–Кнудсена в виде

$$q_{Zn(C_6F_5)_2} = S_{эфф}\left(\frac{M_{Zn(C_6F_5)_2}}{2\pi RT}\right)^{0.5}\int_{t_1}^{t_2} p_{Zn(C_6F_5)_2}dt =$$

$$= k_i S_{эфф}\left(\frac{M_{Zn(C_6F_5)_2}T}{2\pi R}\right)^{0.5}\int_{t_1}^{t_2} I_{Zn(C_6F_5)_2}dt$$

и основного уравнения масс-спектрометрии

$$p_i = k_i I_i T,$$

где q_i – масса комплекса, испарившаяся в виде молекул $Zn(C_6F_5)_2$; $S_{эфф}$ – эффективная площадь эффузии; M_i – молярная масса i-того компонента; T – температура; p_i – парциальное давление i-того компонента; t_1 (t_2) – время начала (окончания) конгруэнтной сублимации; k_i – коэффициент чувствительности i-того компонента; I_i – полный ионный ток, образованный при ионизации i-того компонента.

Масса навески, испарившаяся только в виде пентафтордифенила цинка, рассчитывалась согласно стехиометрической формуле синтезированного комплекса $Zn(C_6F_5COO)_2 \cdot 0.5H_2O \cdot 2Py$, массе нелетучего остатка ZnO в эффузионной камере, образовавшегося в результате гидролиза $Zn(C_6F_5COO)_2 \cdot 0.5H_2O$, термической диссоциации гидроксида цинка (см. реакцию (2)) и реакции конгруэнтной сублимации пентафторбензоата цинка. Результаты расчета приведены в табл. 2. Величина

Таблица 2. Значения парциальных давлений (Па) компонентов насыщенного пара при $T = 503$ K

Фаза	Условие сублимации	Давление		
		$p_{Zn(C_6F_5)_2}$	p_{CO_2}	$p_{общ}$
$Zn(C_6F_5COO)_2$	Кнудсен	3.16×10^{-2}	1.90×10^{-2}	5.06×10^{-2}
	Замкнутый объем	1.42×10^{-2}	2.82×10^{-2}	4.24×10^{-2}

Таблица 3. Значения энтальпии реакции (3) ($T = 450–520$ K)

Эксперимент	$\Delta_r H_T^\circ$ (3), кДж/моль		
	$Zn(C_6F_5)^+$	$ZnF(C_6F_5)^+$	$Zn(C_6F_5)_2^+$
1	438.9 ± 1.4	423.0 ± 1.9	435.9 ± 4.1
2	426.3 ± 3.1	426.9 ± 3.3	410.4 ± 3.8
3	420.0 ± 2.9	420.0 ± 3.9	418.8 ± 3.5
Среднее	428.4 ± 9.7	423.3 ± 4.6	421.7 ± 13.5

парциального давления диоксида углерода в условиях эффузионного эксперимента находилась из выражения

$$2 = \frac{p_{CO_2}}{\sqrt{M_{CO_2}}} : \frac{p_{(C_6F_5)_2}}{\sqrt{M_{(C_6F_5)_2}}}.$$

В табл. 2 также приведены величины парциальных давлений, соответствующие минимуму общего давления, при сублимации пентафторбензоата цинка в условиях замкнутого объема.

Стандартную энтальпию реакции конгруэнтной сублимации пентафторбензоата цинка (3) нашли по 2-му закону термодинамики исследованием температурной зависимости ее константы равновесия $k_p^* = (I_i T)^3$, записанной, в силу конгруэнтной сублимации, через различные ионные токи, содержащие атомы цинка, по уравнению Вант–Гоффа методом наименьших квадратов (табл. 3).

Среднее значение энтальпии реакции конгруэнтной сублимации пентафторбензоата цинка оказалось равным $\Delta_r H_T^\circ = 424.5 \pm 11.3$ кДж/моль.

Для оценки стандартной энтальпии образования пентафтордифенила цинка $Zn(C_6F_5)_2$ были исследованы процессы его диссоциативной ионизации и найдена энергия появления иона Zn^+ (EA = 14.2 ± 0.3 В). При определении значения энергии появления в качестве стандарта использовали величину энергии ионизации EI атомов ртути 10.44 эВ [40]. Приняв, что процесс диссоциативной ионизации пентафтордифенила цинка протекает по реакции

$$Zn(C_6F_5)_2 + \bar{e} = Zn^+ + 2C_6F_5^\bullet + 2\bar{e},$$

и используя известные значения стандартных энтальпий образования иона цинка $\Delta_f H_{298}^\circ(Zn^+) = 1043.1 \pm 0.25$ кДж/моль [41], радикала пентафторфенила $\Delta_f H_{298}^\circ\left(C_6F_5^\bullet\right) = -547.7 \pm 8.4$ кДж/моль [42], нашли верхний предел энтальпии образования пентафтордифенила цинка в газовой фазе $\Delta_f H_{298}^\circ(Zn(C_6F_5)_2, г.) \le -1422.6 \pm 31.3$ кДж/моль. На основании этой величины, энтальпии реакции (3) и стандартной энтальпии образования диоксида углерода $\Delta_f H_{298}^\circ(CO_2) = -393.5 \pm 0.4$ [43] кДж/моль оценили стандартную энтальпию образования кристаллического пентафторбензоата цинка $\Delta_f H_{298}^\circ \le -2634.1 \pm 32.2$ кДж/моль.

Ранее было показано [44], что процесс парообразования пентафторбензоата серебра в интервале температур 370–461 K сопровождается полным термическим разложением комплекса с образованием металлического серебра, переходом в газовую фазу молекул пентафтордифенила $C_{12}F_{10}$ и диоксида углерода CO_2. Подобный механизм термического поведения этого комплекса характерен практически для всех соединений серебра, что связано с низкой энергией связи металл–лиганд. Как и следовало ожидать, разложение комплекса цинка протекает иначе, процесс сублимации и декарбоксилирования пентафторбензоата сопровождается образованием пентафтордифенила цинка, для которого энергия связи металл–лиганд значительно выше, чем для комплексов серебра. Учитывая сказанное, следует ожидать, что процесс парообразования комплексов трехвалентных металлов должен сопровождаться обра-

зованием пентафтортрифенильных соединений в газовой фазе, а при отсутствии серьезных стерических затруднений не исключена возможность образования пентафтортетрафенильных комплексов четырехвалентных металлов.

Широко распространенным прекурсором для получения оксида цинка методом CVD является диметил- [45] или диэтилцинк [46, 47] в комбинации с источником кислорода. Работать с цинкорганическими соединениями чрезвычайно сложно, так как они неустойчивы на воздухе и бурно реагируют с водой. Исследуемый комплекс – пентафторбензоат цинка – устойчив, достаточно летуч и переходит в газовую фазу в виде одного соединения, что позволяет рекомендовать его в качестве прекурсора в методе CVD для получения в кислородной атмосфере оксидных пленок цинка, причем с большой долей вероятности можно ожидать получения оксидных пленок допированных фтором, но синтез материала заданного состава потребует дальнейших исследований.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

РСА, РФА, ИК-спектроскопия и C,H,N,S-анализ выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-13-00086).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mishra S., Daniele S.* // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 8379.
2. *Gulino A., Lupo F., Fragalà M.E.* // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 13869.
3. *Gulino A., Castelli F., Dapporto P. et al.* // Chem. Mater. 2000. V. 12. P. 548.
4. *Wasim M., Shi F., Liu J. et al.* // J. Polym. Res. 2021. V. 28. P. 338.
5. *Hu J., Gordon R.G.* // Solar Cells. 1991. V. 30. P. 437.
6. *Choi B.G., Kim I.H., Kim D.H. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2005. V. 25. P. 2161.
7. *Hong R.Y., Li J.H., Chen L.L. et al.* // Powder Technology. 2009. V. 189. P. 426.
8. *Huang J.R., Wu Y.J., Gu C.P. et al.* // Sensors Actuators. B. 2010. V. 146. P. 206.
9. *Xuan J., Zhao G., Sun M. et al.* // RSC Adv. 2020. V. 10. P. 39786.
10. *Wolska-Pietkiewicz M., Tokarska K., Wojewódzka A. et al.* // Sci. Rep. 2019. V. 9. P. 18071.
11. *Applerot G., Lipovsky A., Dror R.* // Adv. Funct. Mater. 2009. V. 19. P. 842.
12. *Kityk I., Migalska-Zalas A., Ebothe J. et al.* // Cryst. Res. Technol. 2002. V. 37. P. 340.
13. *El Hichou A., Bougrine A., Budendorff J.L. et al.* // Semicond. Sci. Technol. 2002. V. 17. P. 607.
14. *Najafi N., Rozati S.M.* // J. Elec. Mater. 2018. V. 47. P. 1962.
15. *Cosham S.D., Kociok-Köhn G., Johnson A.L. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2015. V. 26. P. 4362.
16. *Mahon M.F., Molloy K.C., Stanley J.E. et al.* // Appl. Organometal. Chem. 2005. V. 19. P. 658.
17. *Johnson A.L., Kingsley A.J., Kociok-Köhn G. et al.* // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 5515.
18. *Шмелев М.А., Воронина Ю.К., Гоголева Н.В. и др.* // Коорд. химия. 2022. Т. 48. № 4. С. 229 (*Shmelev M.A., Voronina Yu.K., Gogoleva N.V. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. № 4. P. 224).
19. SMART (control) and SAINT (integration). Software. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
20. *Sheldrick G.M.* SADABS. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
21. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
22. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.
23. *Alvarez S., Llunell M.* // Dalton Trans. 2000. № 19. P. 3288.
24. *Casanova D., Llunell M., Alemany P., Alvarez S.* // Chem. Eur. J. 2005. V. 11. P. 1479.
25. *Шмелев М.А., Гоголева Н.В., Кузнецова Г.Н. и др.* // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 8. С. 497 (*Shmelev M.A., Gogoleva N.V., Kuznetsova G.N. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 8. P. 557). https://doi.org/10.1134/S1070328420080060
26. *Shmelev M.A., Kiskin M.A., Voronina J.K. et al.* // Materials. 2020. V. 13. № 5689.
27. *Walsh J.P.S., Sproules S., Chilton N.F. et al.* // Inorg. Chem. 2014. V. 53. P. 8464.
28. *Zampakou M., Rizeq N., Tangoulis V. et al.* // Inorg. Chem. 2014. V. 53. P. 2040.
29. *Karmakar A., Sarma R.J., Baruah J.B.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2007. P. 643.
30. *Cai W.-X.* // Z. Kristallogr. NCS. 2007. V. 222. P. 217.
31. *Boyle T.J., Raymond R., Boye D.M. et al.* // Dalton Trans. 2010. V. 39. P. 8050.
32. *Roy S., Bauza A., Frontera A. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2015. V. 440. P. 38.
33. *Zhao G.-L., Wen Y.-H.* // Acta Crystallogr. E. 2005. V. 61. P. m2699.
34. *Karmakar A., Baruah J.B. et al.* // Polyhedron. 2008. V. 27. P. 3409.
35. *Karmakar A., Bania K., Baruah A.M. et al.* // Inorg. Chem. Commun. 2007. V. 10. P. 959.
36. *Dey D., Roy S., Purkayastha R.N.D. et al.* // J. Coord. Chem. 2011. V. 64. № 7. P. 1165.
37. *Singh B., Long J.R., de Biani F.F. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. P. 7030.
38. *Шмелев М.А., Кузнецова Г.Н., Долгушин Ф.М. и др.* // Коорд. химия. 2021. № 2. С. 92 (*Shmelev M.A.,*

Kuznetsova G.N., Dolgushin F.M. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 2. P. 127). https://doi.org/10.1134/S1070328421020068

39. *Gribchenkova N.A., Alikhanyan A.S.* // J. Alloys Compd. 2019. V. 778. P. 77.
40. *Гурвич Л.В., Караченцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др.* Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. 352 с.
41. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНИТИ, 1973. Т. VI. Ч. 2. 466 с.
42. *Yu-Ran Luo*. Handbook of Bond Energies in Organic Compounds. CRC Press, 2003.
43. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНИТИ, 1971. Т. IV. Ч. 2. 431 с.
44. *Малкерова И.П., Каюмова Д.Б., Белова Е.В. и др.* // Коорд. химия. 2022. Т. 48. № 2. С. 93 (*Malkerova I.P., Kayumova D.B., Belova E.V. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. № 2. P. 84). https://doi.org/10.1134/S107032842202004X
45. *Black K., Jones A.C., Alexandrou I. et al.* // Nanotechnology. 2010. V. 21. P. 045701.
46. *Wieldraaijer W., Van Balen Blanken J., Kuiopers E.W.* // J. Cryst. Growth. 1993. V. 126. P. 305.
47. *Alessandri I., Zucca M., Ferroni M. et al.* // Cryst. Growth Des. 2009. V. 9. P. 1258.

EDN: WHXYWM
КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ, 2022, том 48, № 10, с. 598–604

УДК 544.169

Посвящается академику Ю.А. Золотову в год его 90-летия

ГАЛОГЕН ИЛИ АРЕН: КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ 4,4'-ДИБРОМБИФЕНИЛА С ТРЕХЧЛЕННЫМ МАКРОЦИКЛОМ СЕРЕБРА(I)

© 2022 г. А. А. Титов[1], А. Ф. Смольяков[1], О. А. Филиппов[1], Н. В. Белкова[1, *], Е. С. Шубина[1]
[1]*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия*
**e-mail: nataliabelk@ineos.ac.ru*

Поступила в редакцию 29.04.2020 г.
После доработки 02.05.2022 г.
Принята к публикации 04.05.2022 г.

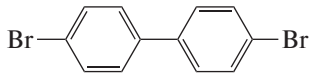
Получен и охарактеризован новый комплекс трехчленного пиразолатного макроцикла серебра(I) $[AgPz]_3$ (Pz = $(CF_3)_2Pz$) с 4,4'-дибромбифенилом (L). Центром координации в растворе и твердом состоянии является π-электронная плотность ароматического лиганда, что показано с помощью спектроскопии ЯМР, РСА (CCDC № 2169289) и квантовохимическими расчетами. Атом брома не участвует в координации к атомам металла. В результате комплексообразования происходит формирование бесконечных колонн за счет чередующихся молекул макроцикла и бифенила $\{[AgPz]_3 \cdot L\}_\infty$. Соседние колонны связаны за счет укороченных контактов $Br{-}F^{CF3}$. В твердом состоянии наблюдается уплощение геометрии бифенилов (двугранные углы равны 0.68° и 0.51°), что оказывает основное влияние на фотофизическое поведение комплекса и демонстрирует возможности управления фотолюминесцентными свойствами олигофениленовых систем.

Ключевые слова: 4,4'-дибромбифенил, трехчленный пиразолат серебра(I), комплексообразование, РСА, фотолюминесценция

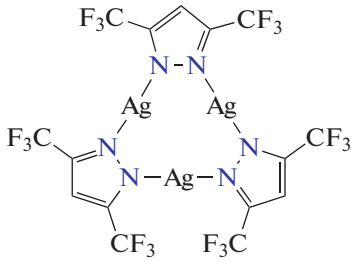
DOI: 10.31857/S0132344X22100097

Трехчленные комплексы металлов 11 группы, сформированные из катионов Au(I)/Ag(I)/Cu(I) и анионных мостиковых пиразолатных лигандов, представляют собой широкий класс соединений [1]. Основным ядром является девятичленный металл-азотный цикл M_3N_6. Плоское строение макроциклов приводит к возникновению металлофильных взаимодействий в твердом состоянии, что обусловливает их фотофизическое поведение за счет образования эксиплексо [2–4]. Трехчленные пиразолаты меди(I) и серебра(I) представляют собой кислоты Льюиса, что открывает возможности комплексообразования за счет невалентного связывания с широким кругом оснований [5–7]. В качестве примеров можно выделить взаимодействие с π-электронной системой ароматических соединений и алкинов [8], гидридных и галогенидных лигандов [9–13], карбонильных соединений [14, 15]. При этом слабые невалентные взаимодействия оказывают влияние на эмиссионные свойства как исходного макроцикла, так и координированного основания. С другой стороны, образование прочных координационных взаимодействий с фосфор- или азотсодержащими лигандами приводит к перестройке трехчленного макроцикла и проявлению новых эмиссионных характеристик [16–19].

В продолжение изучения комплексообразования циклических макроциклов переходных d^{10}-металлов с основаниями в рамках данной работы было проведено исследование взаимодействия трехчленного 3,5-*бис*(трифторметил)пиразолата серебра(I) ($[AgPz]_3$) с 4,4'-дибромбифенилом (**L**) (схема 1). Это соединение обладает двумя потенциальными центрами координации к макроциклу: π-электронная плотность и атом галогена. С другой стороны, лиганд L проявляет яркую флуоресценцию, которая зависит от агрегатного состояния. Наличие тяжелого атома (брома) открывает возможности для проявления фосфоресценции за счет координации к кислотам Льюиса–Бренстеда [20]. В результате исследования определены центры координации в растворе и твердом состоянии, комплекс выделен в индивидуальном состоянии и охарактеризован методом РСА. Проведено изучение фотолюминесценции полученного комплекса в твердом состоянии и установлена взаимосвязь с наблюдаемыми межмолекулярными взаимодействиями.



4,4'-Дибромбифенил, L



Макроцикл, $[AgPz]_3$

Схема 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реакции проводили в атмосфере аргона с использованием техники Шленка. Растворители очищали перегонкой в атмосфере аргона непосредственно перед использованием. Синтез исходного макроцикла $[AgPz]_3$ проведен по описанной методике [21]. 4,4'-Дибромбифенил (Sigma-Aldrich) использовали без дополнительной очистки. Анализ на углерод, азот и водород проводили на микроанализаторе Carlo Erba, модель 1106.

Синтез комплекса $\{[Br(C_6H_4)(C_6H_4)Br][(Ag[3,5-(CF_3)_2Pz])_3]\}$ (I). Макроцикл $[Ag(3,5-(CF_3)_2Pz)]_3$ (10 мг, 0.0107 ммоль) добавляли к раствору 4,4'-дибромбифенила (3.3 мг, 0.0107 ммоль) в смеси гексан–CH_2Cl_2 (V/V = 1 : 1, 2 мл). При медленном упаривании растворителя при 25°C выпадали бесцветные кристаллы, которые отделяли декантацией. Выход кристаллической фазы 5.7 мг (43%).

Найдено, %:	C 26.18;	H 0.95;	N 6.72.
Для $C_{27}H_{11}N_6F_{18}Br_2Ag_3$			
вычислено, %:	C 26.05;	H 0.89;	N 6.75.

РСА монокристаллов комплекса I проведен на дифрактометре Bruker APEX-II CCD (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор, ω-сканирование). Структура расшифрована с использованием программы ShelXT [22] и уточнена полноматричным МНК по F^2_{hkl} с анизотропными тепловыми параметрами для всех неводородных атомов с помощью программы ShelXL [23], входящей в пакет программы Olex2 [24]. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение в модели “наездника”. Основные кристаллографические данные структуры I представлены в табл. 1.

Структурные данные депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC № 2169289; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали в смеси CCl_4/CD_2Cl_2 (V/V = 9 : 1) на спектрометре Varian Inova 400 с рабочими частотами для протонов 400 МГц. Значения химических сдвигов (δ, м.д.) в спектрах определяли относительно остаточного сигнала растворителя (^1H – 5.32 м.д. и ^{13}C 54 м.д. для CD_2Cl_2). Спектры фотолюминесценции измеряли на спектрофлуориметре Shimadzu RF-6000. Порошки соединений помещали в кварцевые капилляры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследования комплекса I было проведено изучение комплексообразования в растворе методом спектроскопии ЯМР. Наиболее информативными являются спектры ЯМР ^{13}C ввиду большей чувствительности к комплексообразованию сигналов атомов углерода основания. Исследование проводилось в смеси неполярного CCl_4 и дейтерометилена (CD_2Cl_2) в объемном соотношении 9 : 1. Нами было показано, что комплексообразование макроциклов с основаниями лучше проводить в наименее полярных средах, поскольку это способствует смещению равновесия в сторону продуктов реакции за счет увеличения их констант образования. Например, при переходе от слабополярного CH_2Cl_2 к неполярному гексану значения констант комплексообразования возрастают на два порядка [5, 25]. При добавлении одного эквивалента макроцикла в раствор L наблюдались как слабопольные, так и сильнопольные сдвиги сигналов атомов углерода дифенила. Такие сдвиги типичны при комплексообразовании макроциклов с ароматическими системами и свидетельствует о различном вовлечении атомов углерода в координацию с металлами макроцикла. Например, сильнопольный сдвиг характерен для участвующих во взаимодействии атомов углерода, в то время как слабопольный сдвиг резонанса характерен для атомов, не участвующих во взаимодействии. Наблюдаемые изменения представлены на рис. 1.

Отметим, что при комплексообразовании симметрия бифенильного основания принципи-

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры I

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_{27}H_{11}N_6F_{18}Br_2Ag_3$
M	1244.85
T, K	120
Сингония	Триклинная
Пр. группа	$P\overline{1}$
a, Å	12.34(3)
b, Å	12.73(4)
c, Å	12.96(4)
α, град	81.45(7)
β, град	65.45(5)
γ, град	76.45(7)
V, Å^3	1797(9)
Z	2
ρ(выч.), г см$^{-3}$	2.301
μ, мм$^{-1}$	3.968
F(000)	1176
Диапазон 2θ для всего набора данных, град	3.94–51.994
Число измеренных отражений	17 380
Число независимых отражений (R_{int})	7015 (0.0317), R_{sigma} = 0.0394
Данные/ограничения/параметры	7015/0/505
GOOF	1.024
R-факторы ($I > 2\sigma(I)$)	R_1 = 0.0429, wR_2 = 0.1255
R-факторы (по всем отражениям)	R_1 = 0.0498, wR_2 = 0.1330
Остаточная электронная плотность (max/min), e Å^{-3}	2.15/–1.62

ально не меняется, а наибольшие сдвиги наблюдаются для атомов углерода центральной части молекулы. Положение сигналов атомов углерода свободного 4,4'-дибромбифенила и в присутствии серебряного макроцикла приведено ниже.

Соединение	Номер атома углерода			
	1	2	3	4
Свободный L	138.89	131.99	128.44	121.98
L + $[AgPz]_3$	138.29	132.09	128.06	122.12

В протонном спектре также наблюдается сильнопольное смещение резонанса всех протонов L (Δδ = –0.1 м.д.) в присутствии одного эквивалента $[AgPz]_3$ (рис. 2).

Комплекс I выделен в твердом состоянии и охарактеризован РСА. В кристалле комплекс находится в общем положении и содержит одну молекулу макроцикла на одну молекулу основания (рис. 3). На середине связи между ароматическими заместителями в лиганде L находится кристаллографический центр симметрии, что приводит к эквивалентности замещенных фенильных фрагментов. В координации с атомами серебра участвует только π-плотность ароматических заместителей. Значение контактов Ag...C лежит в диапазоне 3.164–3.414 Å, демонстрируя образование достаточно прочных связей [26]. В кристалле наблюдается чередование молекул макроцикла и L с образованием бесконечной колонны. При этом молекулы 4,4'-дибромбифенила чередуются с перпендикулярным расположением, а молекулы макроцикла пакуются по типу “голова к хвосту”.

Фактически в кристаллической упаковке наблюдается набор из чередующихся двух макроциклических пиразолатов серебра(I) и двух 4,4'-дибромбифенилов, в которых незначительно изменяются двугранные углы и значения длин связей. Так, при координации с макроциклом для одной молекулы L наблюдается удлинение связи между фенильными кольцами до 1.510(1) Å по сравнению с 1.486(6) Å в другой и 1.48 Å в свободном бифениле [20, 27]. В комплексе наблюдается плоская гео-

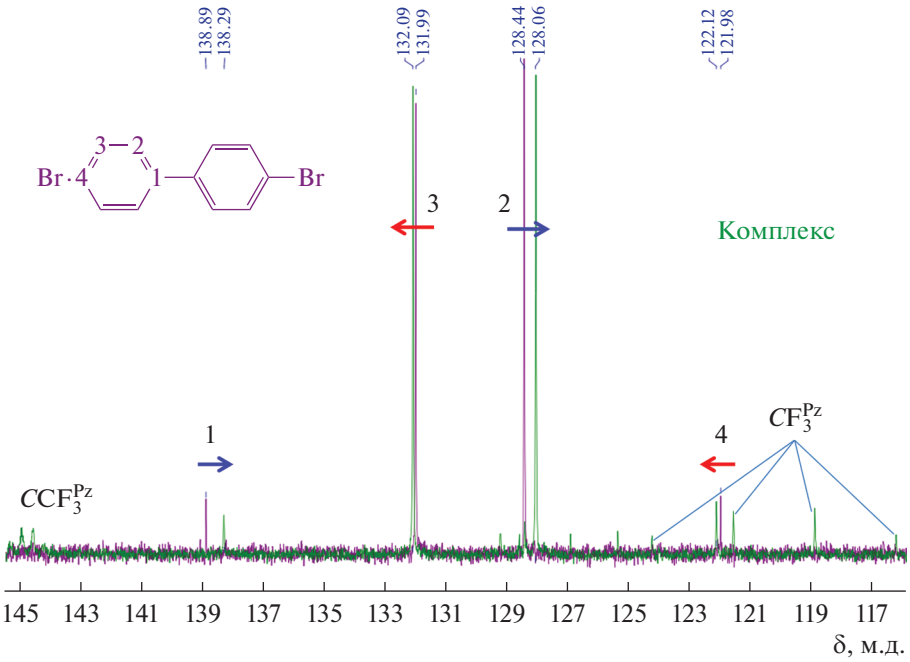


Рис. 1. Спектр ЯМР ^{13}C исходного 4,4'-дибромбифенила в смеси CCl_4–CD_2Cl_2 (9 : 1; фиолетовый) и в присутствии одного эквивалента $[AgPz]_3$ (зеленый). Синяя стрелка демонстрирует сильнопольный сдвиг, красная – слабопольный.

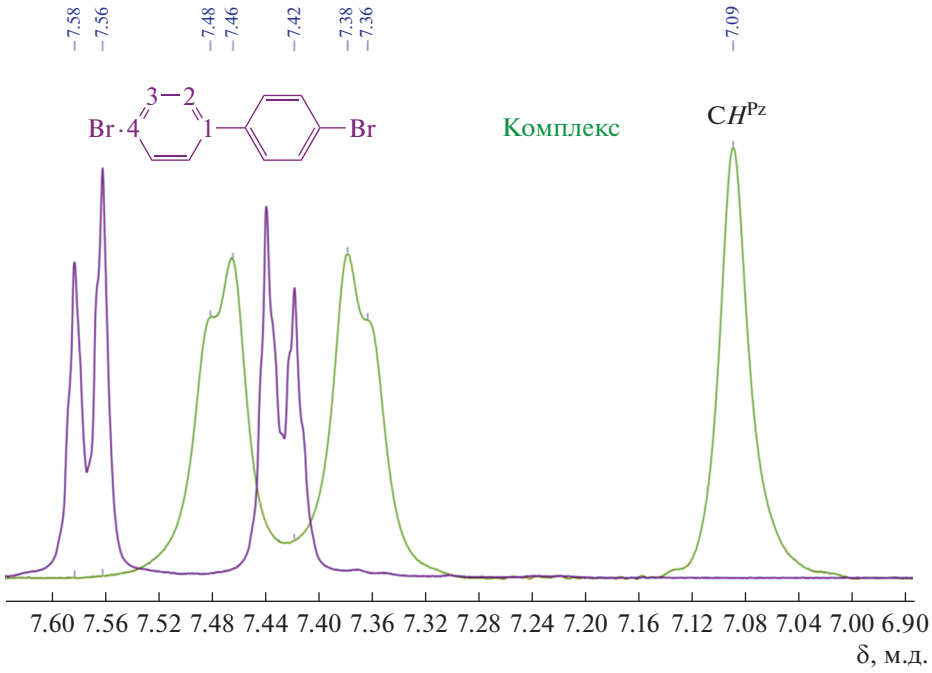


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{1}H исходного 4,4'-дибромбифенила в смеси CCl_4–CD_2Cl_2 (9 : 1; фиолетовый) и в присутствии одного эквивалента $[AgPz]_3$ (зеленый).

метрия 4,4'-дибромбифенила (двугранные углы равны 0.68° и 0.51°) в отличие от значительно повернутой в свободном состоянии (около 40°).

В комплексе наблюдается большое искажение плоскости макроцикла, что связано с наличием координации с двумя молекулами основания, расположенными по обе стороны от $[AgPz]_3$ с взаимным углом 90°.

Также в кристаллической упаковке наблюдается наличие укороченных контактов Br...F (3.254(7) Å), что приводит к связыванию соседних стопок с образованием 2D-слоев (рис. 4).

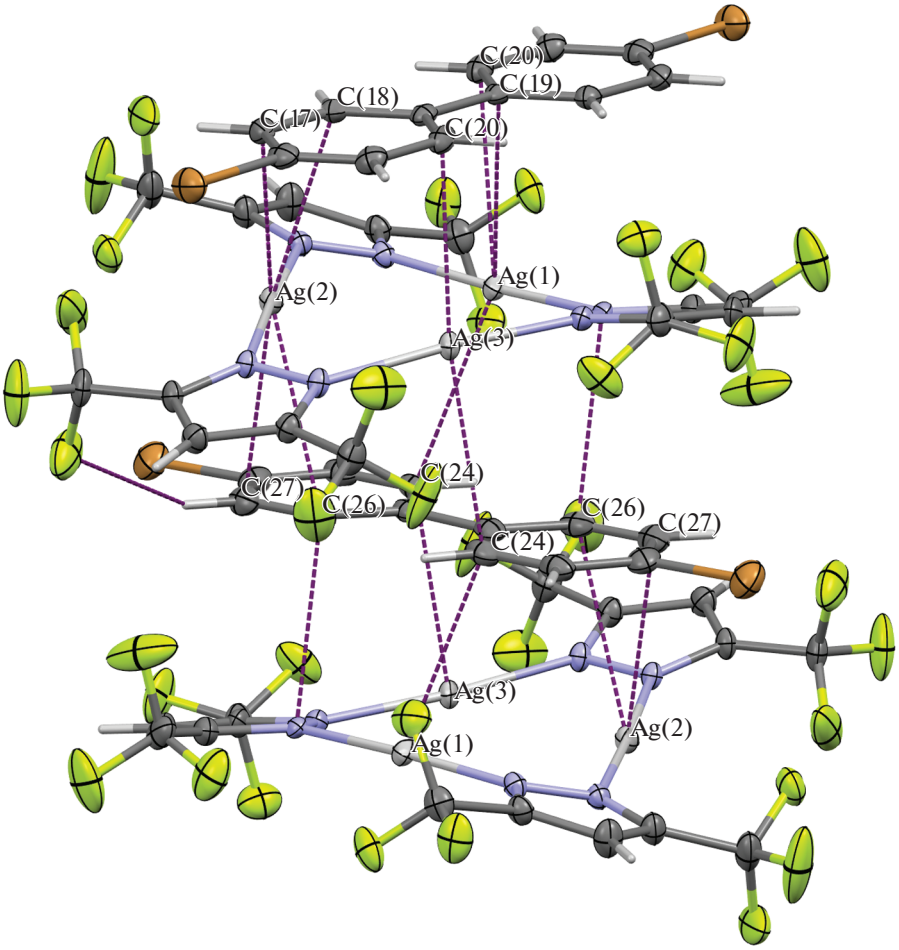


Рис. 3. Фрагмент кристаллической упаковки для комплекса I, иллюстрирующий образование бесконечной колонны за счет чередования молекул комплекса.

Для кристалла I проведено исследование невалентных взаимодействий методом NCI [28, 29] (рис. 5). Видно, что более прочные взаимодействия (синие участки изоповерхности) наблюдаются между атомами углерода и серебра, что подтверждает отнесения, сделанные на основании исследований ЯМР и РСА.

Проведено изучение фотолюминесценции комплекса I в твердом состоянии. В спектре люминесценции свободного 4,4'-дибромбифенила наблюдается структурированная полоса с максимумом при 415 нм, типичная для флуоресценции, центрированной на лиганде (^{1}LC, рис. 6) [20]. Образование комплекса приводит к значительному смещению полосы эмиссии в область низких энергий (максимум при 505 нм, рис. 6). Наблюдаются уширение полосы и сохранение ее структуры, что говорит о той же природе эмиссии (центрированная на лиганде). Образование комплекса приводит к значительному изменению спектра возбуждения и смещению максимума в область высоких энергий (к 310 нм). Положение полосы испускания свидетельствует о том, что при образовании комплекса мы наблюдаем фосфоресценцию. Очевидно, это связано с плоским строением 4,4'-дибромбифенила в комплексе I, а также эффектом тяжелого атома – серебра.

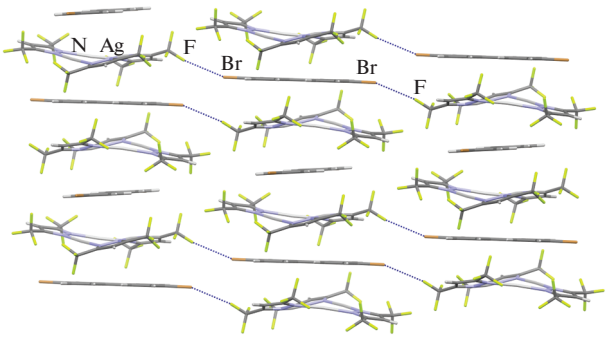


Рис. 4. Фрагмент кристаллической упаковки для комплекса I, иллюстрирующий образование 2D-слоев за счет укороченных контактов Br...F.

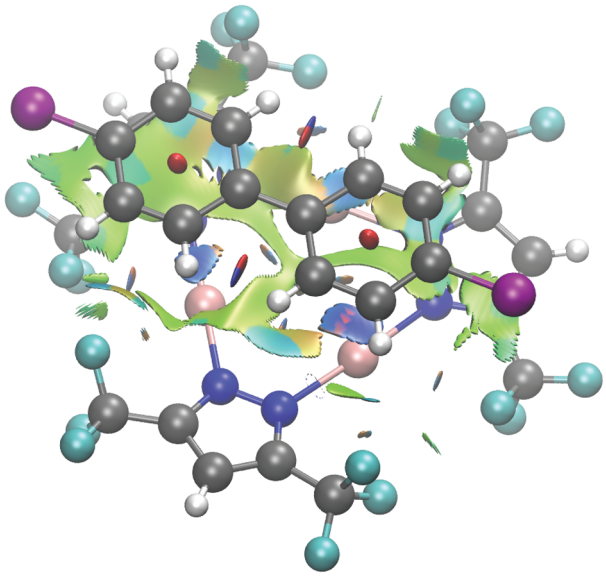


Рис. 5. Поверхность NCI (изоповерхность 0.25 а.е. в шкале BGR –1.5(B)...0(G)...+1.5(R)), демонстрирующая стабилизирующие взаимодействия (голубой) и регионы ван-дер-ваальсовых взаимодействий (зеленый).

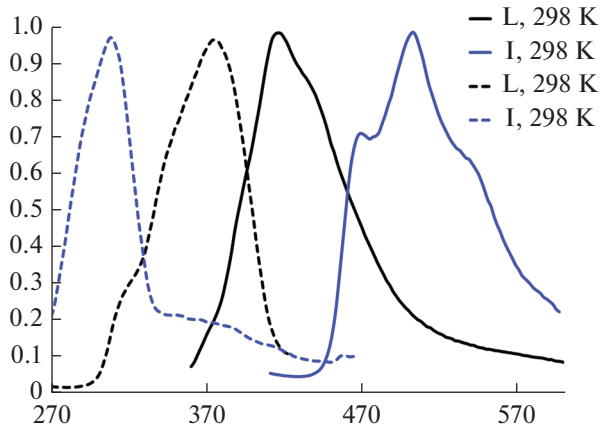


Рис. 6. Нормализованные спектры испускания (сплошная линия) и возбуждения (прерывистая) свободного L (черный) и комплекса I (синий) при 298 K.

В заключение отметим, что взаимодействие трехчленного 3,5-*бис*(трифторметил)пиразолата серебра(I) с 4,4'-дибромбифенилом приводит к образованию комплекса в растворе и твердом состоянии. В растворе методом спектроскопии ЯМР показано возникновение слабых взаимодействий макроцикла с атомами углерода в слабополярной среде. Смещение сигналов резонанса ^{13}C в сильное и слабое поле свидетельствует о различном участии фрагментов основания в координации с макроциклом. В твердом состоянии образуется комплекс состава 1 : 1 (т.е. одна молекула основания на одну молекулу макроцикла), формируя бесконечные колонны. Изменение структуры бифенильного фрагмента до полностью планарной вызывает появление яркой фосфоресценции комплекса.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Характеризация состава и строения комплекса выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 19-73-20262).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mohamed A.A.* // Coord. Chem. Rev. 2010. V. 254. № 17–18. P. 1918.
2. *Mohamed A.A., Rawashdeh-Omary M.A., Omary M.A, Fackler J.P., Jr.* // Dalton Trans. 2005. № 15. P. 2597.
3. *Dias H.V., Diyabalanage H.V., Eldabaja M.G. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. № 20. P. 7489.
4. *Dias H.V.R., Diyabalanage H.V.K., Rawashdeh-Omary M.A. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 40. P. 12072.
5. *Titov A.A., Filippov O.A., Epstein L.M. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 470. P. 22.
6. *Zheng J., Yang H., Xie M. et al.* // Chem. Commun. 2019. V. 55. № 50. P. 7134.
7. *Zheng J., Lu Z., Wu K. et al.* // Chem. Rev. 2020. V. 120. № 17. P. 9675.
8. *Rasika Dias H.V., Palehepitiya Gamage C.S.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. № 13. P. 2192.
9. *Tsupreva V.N., Filippov O.A., Titov A.A. et al.* // J. Organomet. Chem. 2009. V. 694. № 11. P. 1704.
10. *Morishima Y., Young D.J., Fujisawa K.* // Dalton Trans. 2014. V. 43. № 42. P. 15915.
11. *Chen J.H., Liu Y.M., Zhang J.X. et al.* // CrystEngComm. 2014. V. 16. № 23. P. 4987.
12. *Titov A.A., Guseva E.A., Filippov O.A. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2016. V. 120. № 35. P. 7030.
13. *Titov A. A., Guseva E. A., Smol'yakov A. F. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2013. V. 62. № 8. P. 1829.
14. *Titov A.A., Filippov O.A., Guseva E.A. et al.* // RSC Adv. 2014. V. 4. № 16. P. 8350.
15. *Titov A.A., Filippov O.A., Bilyachenko A.N. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2012. V. 2012. № 33. P. 5554.
16. *Dias H.V.R., Singh S., Campana C.F.* // Inorg. Chem. 2008. V. 47. № 10. P. 3943.
17. *Titov A.A., Filippov O.A., Smol'yakov A.F. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 2019. № 6. P. 821.
18. *Titov A.A., Filippov O.A., Smol'yakov A.F. et al.* // Dalton Trans. 2019. V. 48. № 23. P. 8410.

19. *Emashova S.K., Titov A.A., Filippov O.A. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 2019. № 45. P. 4855.

20. *Wei J., Liang B., Duan R. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. № 50. P. 15589.

21. *Titov A.A., Smol'yakov A.F., Filippov O.A. et al.* // Cryst. Growth Des. 2017. V. 17. № 12. P. 6770.

22. *Sheldrick G.* // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. № 1. P. 3.

23. *Sheldrick G.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3.

24. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. № 2. P. 339.

25. *Tsupreva V.N., Titov A.A., Filippov O.A. et al.* // Inorg. Chem. 2011. V. 50. № 8. P. 3325.

26. *Alvarez S.* // Dalton Trans. 2013. V. 42. № 24. P. 8617.

27. *Mohamed A.K., Auner N., Bolte M.* // Acta Crystallogr. E. 2003. V. 59. № 4. P. o476.

28. *Contreras-García J., Johnson E.R., Keinan S. et al.* // J. Chem. Theor. Comput. 2011. V. 7. № 3. P. 625.

29. *Johnson E.R., Keinan S., Mori-Sánchez P. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. № 18. P. 6498.

EDN: OGIPBN
КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ, 2022, том 48, № 10, с. 605–614

УДК 543.4:547.97:541.182.02/.023.4:543.33

К 90-летию академика Ю.А. Золотова

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ (ХЕЛАТЫ) В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ: РАСТВОРЫ, СОРБЕНТЫ, НАНОПЛАТФОРМЫ

© 2022 г. С. Н. Штыков*

Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Институт химии, Саратов, Россия

**e-mail: shtykovsn@mail.ru*

Поступила в редакцию 21.04.2022 г.
После доработки 05.05.2022 г.
Принята к публикации 06.05.2022 г.

Кратко рассмотрены периоды столетней истории применения координационных соединений (хелатов) на основе хромофорных органических реагентов (ОР) для спектрофотометрического и люминесцентного определения ионов металлов. Показано, что можно выделить четыре периода: выявление эффективности, синтез первых ОР для определения металлов и разработка основ теории их действия; период направленного синтеза ОР, систематического изучения координационных соединений металлов с ОР и широкого применения в химическом анализе; период модификации свойств ОР в растворе и на поверхности сорбентов и период применения жидких и твердых наноплатформ, а также супрамолекулярных процессов для совершенствования свойств координационных соединений металлов с органическими аналитическими реагентами. Описаны основные достижения и области применения, характерные для каждого периода.

Ключевые слова: хелаты металлов, история, применение, аналитическая химия

DOI: 10.31857/S0132344X22100073

Координационные соединения, в частности хелаты металлов, находят широкое применение в промышленности, быту и сельском хозяйстве [1], при очистке воды [2], рекультивации почв [1, 3, 4], в медицине [5–7], биохимии [8], фармацевтике [9], пищевых добавках [10–12], в составе новых материалов, микроэлектронике [13] и многих других областях науки и техники. Большую роль хелаты играют в деятельности живых организмов и растений: хелатами являются гемоглобин, хлорофилл, витамин B_{12}. Уже более 100 лет хелатные координационные соединения самым широким образом применяют в аналитической химии в титриметрическом, фотометрическом, люминесцентном, атомно-абсорбционном и электрохимическом методах анализа [14–17], тест-методах [18], а также в методах маскирования, разделения и концентрирования, таких как экстракция [19], газо-жидкостная и высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) [20–22] и сорбционное концентрирование [23–25]. Следует отметить, что в методах молекулярной спектрометрии (спектрофотометрия и люминесценция) применяют, как правило, хелаты металлов, образованные хромофорными лигандами, в других методах определения, а также в разделении и концентрировании это условие не имеет значения.

В настоящей работе предложена периодизация исследований в области синтеза, изучения свойств и применения координационных соединений металлов в спектрофотометрическом, экстракционно-фотометрическом и люминесцентном анализе, показаны преимущества перехода от гомогенных растворов к наногетерогенным организованным растворам (нанореакторам) и от растворов к иммобилизации их на твердой поверхности включая наночастицы.

ХЕЛАТЫ МЕТАЛЛОВ В АНАЛИЗЕ – СТАНОВЛЕНИЕ НАПРАВЛЕНИЯ

Исторический анализ исследований в области координационных соединений и их применения в аналитической химии позволяет выделить несколько периодов, не имеющих четких границ во времени, которые можно классифицировать по нескольким признакам:

– выявление эффективности, изучение и применение координационных соединений (хелатов) с индивидуальными органическими реагентами

(**ОР**) в водных растворах, разработка основных положений теории действия ОР;

– модификация свойств ОР использованием органических растворителей;

– модификация ОР за счет образования ионных ассоциатов ОР и хелатов с гидрофобными противоионами по аналитико-активным группам или за счет внешнесферной ассоциации, в том числе противоионами поверхностно-активных веществ (**ПАВ**);

– модификация посредством образования разнолигандных комплексных соединений, часто с участие лиганд-лигандного взаимодействия;

– модификация за счет иммобилизации на поверхности сорбентов;

– модификация за счет солюбилизации в мицеллярных наносистемах (супрамолекулярный эффект и эффект локального изменения полярности микроокружения);

– модификация на поверхности твердых наночастиц и комбинация с квантово-размерными эффектами.

В первом периоде произошло осознание существенных преимуществ органических реагентов перед неорганическими при определении ионов металлов: яркие окраски, высокие значения молярных коэффициентов поглощения, высокая чувствительность и селективность реакций комплексообразования. Этот период характеризуется синтезом различных классов простейших ОР, изучением их реакций с ионами металлов в водных средах, разработкой теории действия ОР и формированием нового для того времени научного направления – применения ОР для определения ионов металлов (от начала до 1950-х гг.) [16, 26]. Данное направление фактически сформировалось на стыке органической, неорганической, координационной и аналитической химии. В практику химического анализа были введены такие известные реагенты, как диметилглиоксим, дифенилкарбазид, купферон, дитизон, 8-оксихинолин, *о*-фенантролин, α,α'-дипиридил, простейшие азосоединения (эриохром черный Т, арсеназо I, торон, бериллон II), производные тиомочевины, ализарина, β-дикетонов, а в конце периода и аминополикарбоновые кислоты (комплексоны). Органические реагенты применяли в реакциях комплексообразования и осаждения в растворе, а также в капельных реакциях на бумаге [26–31].

В этот период введены такие основные понятия, как функционально-аналитическая группировка (**ФАГ**), по которой протекает реакция комплексообразования и аналитико-активная группа (**ААГ**), изменяющая растворимость и окраску ОР и хелата, проанализированы основные факторы, влияющие на селективность и чувствительность определения металлов, выпущены первые монографии, посвященные теории, свойствам и применению ОР, в том числе их отдельным представителям [27–31]. Большой вклад на этом этапе внесли Ф. Файгль, Р. Бельчер, Л.М. Кульберг, В.И. Кузнецов, И.М. Коренман, Н.А. Тананаев, И.П. Алимарин, А.К. Бабко, А.Т. Пилипенко. Л.М. Кульберг описал и систематизировал основные ФАГ и ААГ [27]. В.И. Кузнецов выдвинул идею хромофорного действия элементов и внутримолекулярного ионного состояния комплексов металлов с ОР, а также “гипотезу аналогий”, которая проводила качественную параллель между гидролизом, образованием сульфидов и аммиакатов и образованием координационных соединений с ФАГ, имеющими в своем составе атомы кислорода, серы или азота [32].

Второй период (1960-е–середина 1980-х гг.) характеризуется несколькими характерными чертами, связанными с задачей улучшения аналитических свойств ОР, как правило, за счет синтеза новых реагентов, а также модификации их свойств, связанной с переходом от водных сред к водно-органическим или полностью органическим растворителям. В этот период была синтезирована и начала широко использоваться большая группа высокоэффективных бисазосоединений (арсеназо III, хлорфосфоназо III, карбоксиарсеназо, сульфохлорфенол S, нитхромазо и другие (всего около 100 соединений этого ряда)), в которых был реализован принцип удвоения хромофорного центра [33]. Появились также новые эффективные моноазосоединения, такие как люмогаллион, пикрамин эпсилон, пикрамин Р и несколько десятков других, а также большая группа гетероциклических моноазосоединений [34]. В практику фотометрического анализа были введены реагенты трифенилметанового (пирокатехиновый фиолетовый, ксиленоловый оранжевый, фталексоны, фенолкарбоновые кислоты) ряда [15, 35, 36], триоксифлуороны (дисульфофенилфлуорон, салицилфлуорон) и другие реагенты ксантенового ряда (пирогалловый и бромпирогалловый красный) [37]. Основными достоинствами триоксифлуоронов и галогенированных гетероциклических моноазосоединений с диэтиламиногруппой являются очень высокие молярные коэффициенты поглощения, часто достигающие $(1–4) \times 10^5$, контрастность и лучшая селективность по сравнению с классическими реагентами этого класса [34, 37]. Это был период широкого исследования ОР по всему миру, внедрения их в практику аналитических лабораторий и решения актуальных практических народно-хозяйственных и оборонных задач нашей страны, в частности разработки методов определения урана, тория, трансплутониевых элементов и тугоплавких металлов [14, 15, 35–43].

Применение метода ЯМР позволило уточнить формулы, строение самих органических реагентов и их координационных соединений с ионами металлов [44–46]. Широкое распространение по-

лучили квантово-химические методы расчета характеристик ОР и их хелатов, идея квантово-химического конструирования фотометрических реагентов, обладающих предельно максимальными фотометрическими характеристиками [47].

Большое внимание к органическим реагентам в этот период во всем мире выражается в том, что вопросы номенклатуры, классификации и применения ОР рассматривала специальная комиссия ИЮПАК [48, 49], в ГЕОХИ РАН была создана лаборатория органических реагентов, их синтезом занимались в НИОПИК, ИРЕА, появились справочники, содержащие сведения о сотнях органических реагентов на ионы металлов [50, 51] и большое число монографий [14, 19, 20, 33–42, 44–47, 52–56]. Большой вклад на этом этапе в синтез и исследование новых реагентов и их комплексообразующих свойств внесли С.Б. Саввин, В.И. Кузнецов, Ю.М. Дедков, А.М. Лукин, Н.Н. Басаргин. Наряду с цветными реакциями органические реагенты и их координационные соединения прочно вошли и в практику люминесцентного анализа [57–59]. В люминесцентном анализе получили распространение реагенты класса гидроксифлавонов, оснований Шиффа, гидразонов, моноазосоединений, производных 8-гидроксихинолина, фенилфлуорона, антрахинона, а в экстракционном варианте – родамины.

Основным мотивом замены водных сред водно-органическими и неводными средами в данном периоде было устранение конкурирующей координации ионом металла молекул воды. Оказалось, что этот эффект сопровождается целым рядом других изменений: улучшением растворимости реагентов (особенно гидрофобных), изменением протолитических, таутомерных равновесий, а также условий гидролиза, сольватации иона металла, кинетики и термодинамики реакций комплексообразования [33, 60, 61]. Использование органических растворителей в ряде случаев позволило получить много интересных аналитических реакций, сопровождаемых яркими изменениями в спектрах поглощения хелатов металлов с азосоединениями [33, 34, 62]. Описаны три типа цветных реакций металлов с бисазосоединениями, которые позволили улучшить как чувствительность, так и селективность определений ряда ионов металлов [63]. Новые возможности в плане селективности и контрастности реакций ионов металлов с ОР дал прием, основанный на использовании сильнокислых сред [64].

Систематические исследования показали, что одни и те же ОР в разных растворителях способны радикально изменять свои свойства (протолитические, таутомерные, окислительно-восстановительные, донорно-акцепторные, комплексообразующие, растворимость и т.д.), а следовательно, чувствительность, избирательность, контрастность и скорость протекания аналитических реакций и давать совершенно разные продукты комплексообразования [16]. Выяснилось, что модифицирующий растворитель является не только средой, в которой протекают реакции, но и их активным участником. Его влияние на химический процесс определяется, прежде всего, двумя важнейшими характеристиками: донорно-акцепторными свойствами и диэлектрической проницаемостью среды. Эти факторы, согласно [65], создают возможность управлять химическим процессом, главным образом, за счет изменения характера сольватации как ОР, так и иона металла.

В этот период получило развитие другое направление модификации свойств ОР и их комплексов, посвященное применению в анализе координационных соединений с разными металлами и разными лигандами [66, 67]. Цель применения разнолигандных комплексных соединений также заключалась в вытеснении молекул воды из координационной сферы иона металла. Авторы [66] относят к разнолигандным и внешнесферные комплексы [68]. Комплексообразование в таких системах сопровождалось бато- и гиперхромными эффектами, а также лучшей экстрагируемостью хелата металла. В этот период для модификации свойств ОР применяли образование гидрофобных ионных ассоциатов с крупными противоионами органических соединений, например катионами тетрабутиламмония, триоктиламмония, дифенил- или трифенилгуанидиния, тетрафенилфосфония, анионами тетрафенилбората, нафталинсульфоната или анионами кислотных красителей – бромфенолового синего [16, 19, 56]. Наиболее многочисленными примерами использования ионных ассоциатов в 1960–1980 гг. стали экстракционные системы, в теорию и применение которых большой вклад внес Ю.А. Золотов [19, 56].

МОДИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ – НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ

В третьем периоде (середина 1980-х–1990-е гг.) исследования были сосредоточены на модификации свойств ОР и координационных соединений с их участием. Для этого появилась веская причина. Так, сравнение результатов обширных исследований органических реагентов и условий их комплексообразования с ионами металлов показало, что, несмотря на теоретически безграничную возможность конструирования новых органических соединений, которые в принципе могут быть использованы в качестве ОР, существует лишь несколько десятков классов химических соединений, эффективность действия представителей которых в качестве ОР нашла всеобщее признание [16]. Это связано с обязательным наличием в составе ОР функционально-аналитических групп, которые и определяют возможность взаимодействия

ОР с ионами металлов с последующим измерением соответствующего аналитического сигнала. Известны и описаны десятки, но не сотни таких ФАГ. В итоге дальнейшее развитие получила идея улучшения условий образования и свойств координационных соединений за счет модификации ОР в растворе или иммобилизации их на поверхности различных неорганических или полимерных сорбентов [16, 69]. Целями иммобилизации ОР на поверхности явились индивидуальное или групповое концентрирование металлов перед определением физическими методами, например ИСП-АЭС или ИСП-МС, использование иммобилизованных ОР в методе твердофазной фотометрии и в химических сенсорах или тест-методах.

Прежде всего следует определить, что понимают под термином "модификация". В [16] дано определение модификации, согласно которому это "усложнение реагента без изменения его химического строения, но с изменением его аналитических свойств, т.е. это направленное изменение свойств, не связанное с образованием новых индивидуальных химических соединений". Тогда основной признак модифицированного реагента – это обратимость операции модификации, т.е. распад на исходные составляющие при изменении условий, например pH среды, разбавлении раствора, замене растворителя и т.д. [69]. В этом случае модификацией в растворе можно считать изменение сольватации ОР (и иона металла) при частичной или полной замене растворителя, образование ионных ассоциатов по аналитико-активным группам или аддуктов, например со вторым лигандом, образование разнолигандных координационных соединений. Необходимо отметить, что модификацию ОР в плане образования ионных ассоциатов эпизодически использовали в первом и втором периодах для осаждения или экстракции хелатов, однако только в третьем периоде перешли к расширению форм модификации и активному ее применению для изменения свойств ОР.

К новым формам модификации в этом периоде можно отнести использование ионных ассоциатов ОР и хелатов металлов с длинноцепочечными (C_{12}–C_{16}) поверхностно-активными веществами (ПАВ), чаще катионными (**КПАВ**) [16, 70] и водорастворимыми полимерными полиэлектролитами [16, 71]. Образование ионных ассоциатов P^{-+}КПАВ способствовало не только гидрофобизации реагента и хелата в целом, но главным образом изменению типа их гидратации с гидрофильного на гидрофобный и, как следствие, дегидратации иона металла в хелате и увеличению числа координированных им лигандов ОР [72–75]. В результате в спектрах поглощения ОР и хелатов были обнаружены значительные бато- и гиперхромные эффекты, т.е. улучшилась контрастность цветных реакций образования хелата и чувствительность определения ионов металлов [70, 75]. Установили, что аналитические реакции элементов с реагентами, модифицированными ПАВ, существенно превосходят лучшие из ранее известных реакций по своей чувствительности, избирательности и контрастности. При этом, если для классических противоионов, например катиона дифенилгуанидиния, требовался его 10–100-кратный избыток, то в случае КПАВ для проявления эффекта достаточно 3–5-кратного избытка. Наиболее изучены и наибольшие аналитические эффекты обнаружены для реагентов классов сульфофталеинов (пирокатехиновый фиолетовый, ксиленоловый оранжевый, фталексоны), фенолкарбоновых кислот трифенилметанового ряда (хромазурол С, эриохромцианин Р, эриохромазурол В, сульфохром), триоксифлуоронов (дисульфофенилфлуорон, салицилфлуорон) и других реагентов ксантенового ряда (пирогалловый и бромпирогалловый красный), а также некоторых других классов ОР [70].

Модифицирующее действие таких ионов ПАВ проявляется при их взаимодействии с ОР по аналитико-активной, обычно сульфогруппе, что не создает конкуренции комплексообразованию иона металла с ФАГ реагента. Это дает возможность создавать из числа известных ОР большое количество практически новых, более эффективных модифицированных реагентов, обладающих исключительным комплексом химико-аналитических свойств. Таким образом, этот путь характерен для ионогенных ПАВ и имеющих противоположный заряд хромофорных полидентатных хелатообразующих реагентов.

Выявлены *четыре особенности комплексообразования*, свойственные лигандам, модифицированным ПАВ. Это увеличение числа координированных лигандов в аналитических формах, многоцентровое взаимодействие полидентатных реагентов, активация комплексообразования в сильнокислых средах, повышение устойчивости хелатов. Упоминается и о пятом эффекте – расширении плато pH комплексообразования в кислую или щелочную области [70, 76, 77].

Отличие *полиэлектролитов* от растворов ПАВ состоит в отсутствии пенообразования в растворе и образования осадков, что немаловажно для фотометрических определений. Гидрофобные и нерастворимые в воде ОР солюбилизируются полимером в результате гидрофобного взаимодействия с его неполярным углеводородным скелетом и электростатических взаимодействий между заряженными группами. Поскольку при солюбилизации нейтральных молекул ОР заряженные катионные центры полиэлектролита не блокированы, то как он сам, так и продукт его взаимодействия с реагентом не теряют своих исходных свойств и оста-

ются хорошо растворимыми в воде. При этом, если функционально-аналитические группы ОР, ответственные за комплексообразование с ионами металлов, также не блокированы, то модифицированный ОР не теряет своих химико-аналитических свойств и цветная реакция, которая определяет аналитическую ценность ОР, сохраняется. Как при модификации ПАВ, так и полиэлектролитами наблюдается рост константы устойчивости модифицированного хелата [16].

Модификация посредством *иммобилизации ОР на твердой поверхности* чрезвычайно многофакторна как по отношению к природе сорбента, механизму сорбции, так и применению этого явления в анализе [16, 23, 24, 69, 78–81]. Сорбенты модифицируют комплексообразующими реагентами в динамическом либо статическом режимах, или реагенты предварительно прививают к их поверхности. В качестве сорбентов используют неорганические оксиды, среди которых лидером по использованию является кремнезем, различные формы углеродных материалов, включая его наноразмерные формы, а также различные виды природных и синтетических сорбентов, подробно рассмотренных в монографии [80].

В этот период широкое распространение получили кремнеземы с нековалентно иммобилизованными аналитическими реагентами, а также ксерогели, органические реагенты в которых находятся не только на поверхности, но и распределены по всему объему, поскольку вводятся на стадии их получения в ходе золь-гель процесса, чаще на основе прозрачных диоксидов кремния, титана, алюминия. Получены пленки ксерогелей на основе диоксида кремния, модифицированные десятками ОР, например азосоединениями, реагентами фталеинового, сульфофталеинового рядов, флавоноидами, порфиринами, диметилглиоксимом и другими реагентами, включая ферменты и антитела [18, 23, 80, 82]. Наиболее широкое применение такие ксерогели нашли в сенсорах и биосенсорах, в том числе в технологии молекулярного импринтинга [83, 84].

Органические полимерные сорбенты чрезвычайно разнообразны. Среди них широко известны хелатообразующие сорбенты, синтез, свойства и применение которых рассмотрено в монографиях [80, 81, 85]. Их высокая избирательность при сорбции металлов обеспечивалась природой функциональных групп и условиями сорбции. Преимущество сорбентов на основе целлюлозы состоит в легкости их импрегнирования растворами групповых или селективных органических реагентов, таких как триоксифлуроны, азосоединения, дитизон, нитрозонафтолы, диметилглиоксим и другие [18, 86–92]. На их основе создано большое число тест-систем на бумаге для определения металлов [18, 86]. Кроме целлюлозы органические реагенты иммобилизуют на сополимере стирола с дивинилбензолом, сверхсшитом полистироле, полиметилметакрилате, политетрафторэтилене, полиуретане [80]. В последнее время особенно широкое распространение получили пенополиуретаны [93], исследования по которым обобщены в монографии [94]. Таким образом органические реагенты, иммобилизованные на твердой фазе, и их координационные соединения нашли новые области применения, получили вторую жизнь.

ХЕЛАТЫ НА НАНОПЛАТФОРМАХ

В четвертом периоде (с конца XX в. до настоящего времени) основным направлением модификации ОР и их хелатов стала их солюбилизация и иммобилизация в/на различных нанообъектах, используемых в качестве наноплатформ. Это связано с тем, что в конце XX и в начале XXI в. всеобщее внимание исследователей, в том числе аналитиков, привлекли жидкие и твердые нанообъекты, которые вместе с нанотехнологиями составили предмет нового направления в анализе – наноаналитики [95, 96]. Появление нанообъектов и нанотехнологий привело к применению в аналитической химии новых физических эффектов, принципов, подходов, новых вариантов известных методов, появлению новых видов закономерностей, необходимых для развития теории и практики химического анализа [97].

Жидкие наносистемы (мицеллы, микроэмульсии, липосомы, везикулы, циклодекстрины, каликсарены и др.) образуют с основным растворителем так называемые *организованные среды* или растворы, которые гомогенны и однофазны в макромасштабе, но микрогетерогенны и двухфазны на наноуровне [95–99]. Мицеллы и микроэмульсии можно отнести к наиболее типичным наноструктурам, как с точки зрения размера (от трех до нескольких десятков нм), так и их уникальных характеристик и свойств. Термин “наноструктура” приобретает для мицелл подлинный смысл, так как они не имеют макроскопических аналогов и могут существовать в растворе только в наноразмерном состоянии [95–97]. Важнейшим достоинством мицеллярных систем является возможность управлять их составом, свойствами поверхности раздела с растворителем и гидрофобного (гидрофильного) ядра, изменяя ионную силу раствора, концентрацию ПАВ, природу гидрофильных и гидрофобных групп, добавляя так называемые ко-ПАВ (короткоцепочечные спирты или амины). Это позволяет дополнительно регулировать характеристики реакций комплексообразования в различных методах анализа. Влияние ионной силы раствора ярко продемонстрировано на примере хелатов хромазурола С и сульфохрома с рядом ионов металлов [100].

Принципиальное отличие микрогетерогенных жидких организованных сред от привычных для нас гомогенных растворов состоит также в том, что определяющую роль в них играет локальный эффект, основанный на солюбилизации (растворении) гидрофильных и гидрофобных молекул ОР и хелатов в нанообъеме мицеллярной системы [98, 99]. В этом случае изменение свойств и реакционной способности органических реагентов обусловлено изменением состояния среды только в их микроокружении, а не во всем объеме растворителя, среда которого фактически не меняется. Это принципиально отличает от замены воды на органический растворитель, когда среда меняется во всем объеме раствора, как это происходило в конце второго и третьем периодах при модификации свойств хелатов. Если аналитическая реакция протекает не в основной массе растворителя, а в такой наноразмерной псевдофазе, то последнюю называют микрореактором или нанореактором [99].

Второе отличие мицеллярных систем заключается в микрогетерогенности среды внутри нанореактора в направлении от межфазной поверхности раздела с водой (или другим растворителем) к его центру, выражающейся в резком изменении физико-химических свойств среды в микроокружении солюбилизированной молекулы реагента и хелата и физико-химических свойств компонентов реакции, и продукта взаимодействия. С применением различных молекулярных зондов показано, что эффективная диэлектрическая проницаемость среды внутри мицеллы изменяется от 60 до 10 единиц в центре ее ядра, в то время как на ее поверхности она близка к 80 [101].

Третье отличие микрогетерогенных организованных сред от макрогомогенных включает способность сближать и концентрировать компоненты аналитической реакции в нанофазе организованной системы (нанореакторе), даже если они значительно различаются по гидрофобности. Имеются способы регулирования расстояния между компонентами реакции в мицелле, что хорошо проявляется на эффектах переноса энергии в хелатах европия, тербия и других РЗЭ и сенсибилизированной флуоресценции в их бинарных и разнолигандных хелатах [102]. Следует отметить, что как образование самих мицеллярных нанореакторов, так и солюбилизация в них компонентов аналитической реакции и образование хелатов происходят за счет самосборки, т.е. оба процесса имеют супрамолекулярный самоорганизующийся характер, свойственный живой природе.

Показано, что солюбилизация ОР в мицеллах, микроэмульсиях, циклодекстринах изменяет их протолитические, таутомерные, окислительно-восстановительные и комплексообразующие свойства [70, 103–106]. Указанные изменения, в свою очередь, являются следствием изменения свойств реакционной среды (микрополярности, микрокислотности, микровязкости, диэлектрической проницаемости) в микроокружении солюбилизированных реагентов и их гидратации [101]. Многочисленные применения организованных систем для модификации комплексообразующих свойств ОР в фотометрическом и люминесцентном анализе в течение 20 лет обобщены в монографии [70] и ряде обзоров [75, 77, 95–99, 107–109]. Следует отметить, что локальный эффект изменения свойств микроокружения компонентов хелата был характерен и при образовании хелатных ассоциатов по сульфогруппе органического реагента с длинноцепочечными КПАВ в водных растворах [98, 99, 101]. В последнее время появились исследования образования хелатов в монослойных ленгмюровских пленках на поверхности раздела жидкой и газовой фаз и пленках Ленгмюра–Блоджетт на твердой фазе [110].

Модификация традиционных ОР и их комплексообразование на *поверхности твердых наночастиц* систематически не изучались. Одной из причин является то, что на поверхности оксидных или металлических наночастиц сорбировали в большей степени вещества, пригодные для распознавания биомолекул, что в настоящее время является основным направлением исследований в данной области. Задачи детектирования ионов металлов отошли на второй план. Тем не менее отдельные исследования в области координационной и аналитической химии на наночастицах проводятся и имеются интересные результаты. Особенностью модификации наночастиц является то, что лиганды выполняют двойную функцию, как защиты их поверхности и предотвращения агрегации наночастиц, так и комплексообразующей способности. Для этой цели иногда используют модификацию поверхности лигандами разной природы [111].

Отмечается, что выбор лиганда существенно влияет на устойчивость наночастиц во времени, селективность и чувствительность определения с помощью такого наносенсора. Кроме того определенное значение имеет гидрофобность поверхности наночастицы. На примере наночастиц золота показано, что прогнозирование влияния компонентов монослоя на гидрофобность наночастиц является сложной задачей из-за неаддитивных, кооперативных возмущений межфазной структуры воды, которые определяют гидрофобность на наноуровне [112]. Авторы этой работы предложили метод количественного определения гидрофобности наночастиц, используя для расчета локальных свободных энергий гидратации на границе раздела наночастиц и воды моделирование методом молекулярной динамики. Моделирование показало, что, как и ожидалось, гидрофобность крупных золотых наночастиц определяется главным образом

химическим составом концевых групп лиганда. Однако в случае небольших наночастиц золота длинные алкантиольные лиганды взаимодействуют с образованием анизотропных связок, что приводит к существенным пространственным вариациям гидрофобности даже для гомогенных монослойных композиций. Таким образом утверждается, что гидрофобность наночастиц определяется изменением структуры лиганда, его химического состава и размера золотого ядра, т.е. свойств одного лиганда недостаточно для характеристики гидрофобности золотых наночастиц (**ЗНЧ**).

Другой особенностью образования хелатов на поверхности наночастиц является источник происхождения аналитического сигнала. Чаще всего это уже привычное для исследователей изменение максимума поглощения полосы поверхностного плазмонного резонанса (**ППР**) наночастицы. Кроме этого причиной может быть изменение спектра поглощения продукта взаимодействия, появление или тушение флуоресценции, вызванные образованием хелата или его вытеснением с поверхности в раствор. Несколько примеров, связанных с образованием хелатов или других координационных соединений рассмотрено ниже.

Наибольшее число исследований посвящено синтезу, модификации и применению в анализе металлов наночастиц золота, проанализированных в обзорах [113, 114], а также серебра [115]. Следует отметить, что таких обзоров гораздо больше и в данном случае отмечены только те, в которых описано использование наночастиц с образованием координационных соединений. Приведем несколько примеров. Описана функционализация ЗНЧ 1,10-фенентролином для селективного определения лития в воде в присутствии натрия и калия, основанная на агрегации ЗНЧ, сопровождаемой сдвигом в спектре ППР [116]. Лиганды на поверхности ЗНЧ взаимодействуют с ионами лития с образованием комплекса состава 2 : 1, что сопровождается агрегацией наночастиц. Установлено, что ЗНЧ размером 4 нм более чувствительны к литию, чем размером 32 нм.

Описано модифицирование поверхности ЗНЧ порфириновым комплексом цинка и установлено, что такая наносистема позволяет определять хлорид-ионы и ионы однозамещенной фосфорной кислоты [117]. Предложен метод селективного определения ионов Cr(III) с ЗНЧ, модифицированными 5,5'-дитио-*бис*(2-нитробензойной кислотой), которому не мешают многие катионы [118]. Особенно много работ посвящено применению ЗНЧ для определения ртути и свинца, проанализированных в обзорах [113, 114]. Можно отметить чрезвычайно селективный метод определения ртути с применением 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты [119], которому не мешают щелочные, щелочно-земельные и многие переходные тяжелые металлы, а также метод с применением в качестве лиганда 2-[3-(2-аминоэтилсульфанил)-пропилсульфанил]этиламина [120]. В итоге следует отметить, что исследования по образованию и аналитическому применению координационных соединений с применением наночастиц пока не так много.

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-13-00267).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pinto I.S.S., Neto I.F.F., Soares H.M.V.M.* // Environ. Sci. Pollut. Res. 2014. V. 21. P. 11893. https://doi.org/10.1007/s11356-014-2592-6
2. *Kryvoruchko A., Kornilovich B., Yurlova L.* // Desalination. 2002. V. 144. P. 243. https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00319-3
3. *Arwidsson Z., Elgh-Dalgren K., Von Kronhelm T. et al.* // J. Hazard. Mater. 2010. V. 173. P. 697. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.141
4. *Begum Z.A., Rahman I.M.M., Sawai H. et al.* // Water Air Soil Pollut. 2013. V. 224. P. 1381. https://doi.org/10.1007/s11270-012-1381-4
5. *Kontoghiorghes G.J.* // Int. J. Mol. Sci. 2020. V. 21. P. 2499. https://doi.org/10.3390/ijms21072499
6. *Hu A., Wilson J.J.* // Acc. Chem. Res. 2022. V. 55. № 6. P. 904. https://doi.org/10.1021/acs.accounts.2c00003
7. *Timerbaev A.R., Hartinger C.G., Aleksenko S.S., Keppler B.K.* // Chem. Rev. 2006. V. 106. P. 2224. https://doi.org/10.1021/cr040704h
8. *Kontoghiorghes G.J., Kontoghiorghe C.N.* // Cells. 2020. V. 9. № 6. 1456. https://doi.org/10.3390/cells9061456
9. *Sodhi R.K., Paul S.* // Cancer Therapy Oncol. Int. J. 2019. V. 14. № 2. Art. 555883. https://doi.org/10.19080/CTOIJ.2019.14.555883
10. *Sun X., Sarteshnizi R.A., Boachie R.T. et al.* // Foods. 2020. V. 9. 1402. https://doi.org/10.3390/foods9101402
11. *Wu W., Yang Y., Sun N. et al.* // Food Res. Int. 2020. V. 131. 108976. https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.108976
12. *Byrne L., Hynes M.J., Connolly C.D., Murphy R.A.* // Animals. 2021. V. 11. № 6. 1730. https://doi.org/10.3390/ani11061730
13. *Li P., Li H.* // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 441. Art. 213988. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213988
14. *Инцеди Я.* Применение комплексов в аналитической химии. М.: Мир. 1979. 376 с. (*Inczedy J.* Analytical Applications of Complex Equilibria. Budapest: Akademiai Kiado, 1976).

15. *Марченко З., Бальцежак М.* Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 711 с. (*Marszenko Z., Balcerzak M.* Spektrofotometryczne metody w analizie nieorganicznej. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 1998).

16. *Саввин С.Б., Штыков С.Н., Михайлова А.В.* // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 4. С. 380 (*Savvin S.B., Shtykov S.N., Mikhailova A.V.* // Russ. Chem. Rev. 2006. V. 75. № 4. P. 341). https://doi.org/10.1070/RC2006v075n04ABEH001189

17. *Seiny N.R., Coulibaly M., Yao A.N. et al.* // Int. J. Electrochem. Sci. 2016. V. 11. P. 5342. https://doi.org/10.20964/2016.06.61

18. *Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г.* Химические тест-методы анализа. 2-е изд. М.: Едиториал УРСС, 2002. 304 с. (*Zolotov Yu.A., Ivanov V.M., Amelin V.G.* Chemical Test Methods of Analysis. Elsevier. Oxford, UK, 2002).

19. *Золотов Ю.А.* Экстракция в неорганическом анализе. М.: МГУ, 1988. 84 с.

20. *Timerbaev A.R., Petrukhin O.M., Alimarin I.P., Bol'shova T.A.* // Talanta. 1991. V. 38. № 5. P. 467. https://doi.org/10.1016/0039-9140(91)80165-V

21. *Слижов Ю.Г., Гавриленко М.А.* Применение внутрикомплексных соединений в газовой хроматографии. Томск: Изд-во Томского университета, 2000. 140 с.

22. *Кельциева О.А., Гладилович В.Д., Подольская Е.П.* // Научное приборостроение. 2013. Т. 23. № 1. С. 74.

23. *Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Моросанова Е.И., Дмитриенко С.Г.* // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 1. С. 41 (*Zolotov Yu.A., Tsisin G.I., Morosanova E.I., Dmitrienko S.G.* // Russ. Chem. Rev. 2005. V. 74. P. 37). https://doi.org/10.1070/RC2005v074n01ABEH000845

24. *Цизин Г.И., Статкус М.А.* Сорбционное концентрирование микрокомпонентов в динамических условиях. М.: Ленанд, 2016. 480 с.

25. *Неудачина Л.К., Пестов А.В., Баранова Н.В., Старцев В.А.* // Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. № 2. С. 238 (*Neudachina L.K., Pestov A.V., Baranova N.V., Starcev V.A.* // Analitika i Control. 2011. V. 15. № 2. P. 238).

26. *Саввин С.Б., Стрельникова Е.Б.* // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38. № 4. С. 727.

27. *Кульберг Л.М.* Органические реактивы в аналитической химии. М., Л.: Госхимиздат, 1950. 260 с.

28. *Feigl F.* Chemistry of Specific Selective and Sensitive Reactions. N.Y.: Acad. Press, 1949.

29. *Берг Р.* Применение 8-оксихинолина в аналитической химии. М.: Госхимиздат, 1937. 300 с.

30. *Вознесенский С.А.* Внутрикомплексные соединения и их значение для аналитической химии. Л., М.: ГОНТИ, 1938.

31. *Тананаев Н.А.* Капельный метод. Качественный анализ неорганических соединений капельным методом. М.: Госхимиздат, 1954. 271 с.

32. *Кузнецов В.И.* // Успехи химии. 1952. Т. 21. № 2. С. 175.

33. *Саввин С.Б.* Органические реагенты группы арсеназо III. М.: Атомиздат, 1971. 352 с.

34. *Иванов В.М.* Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. М.: Наука, 1982. 230 с.

35. *Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г.* Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир, 1975. 531 с. (*Umland F., Janssen A., Thierig D., Wünsch G.* Theorie und praktische anwendung von komplexbildnern. Frankfurt am Main: Academische Verlagsgesellschaft, 1971).

36. *Хольцбехер З., Дивиш Л., Крал М. и др.* Органические реагенты в неорганическом анализе. М.: Мир, 1979. 752 с. (*Holzbecher Z., Diviš L., Kral M. et al.* Organická činidla v anorganické analyze. Praha: SNLT—Nakladatelstvi Technicke Literatury, 1975).

37. *Назаренко В.А., Антонович В.П.* Триоксифлуороны. М.: Наука, 1973.

38. *Перрин Д.* Органические аналитические реагенты. М.: Мир, 1967. 408 с. (*Perrin D.D.* Organic Complexing Reagents: Structure, Behavior, and Application to Inorganic Analysis. Sydney: Intersci. Publ., 1964).

39. *Бургер К.* Органические реагенты в неорганическом анализе. М.: Мир, 1975. 272 с. (*Burger K.* Organic Reagents in Metal Analysis. Budapest: Akademiai Kiado, 1973).

40. *Sandell E.B., Onishi H.* Photometric Determination of Traces of Metals. Pt. 1. N.Y.: Wiley, 1978. 1085 c.

41. *Упор Э., Мохаи М., Новак Д.* Фотометрические методы определения следов неорганических соединений. М.: Мир, 1985. 359 с. (*Upor E., Mohai M., Novak G.Y.* Photometric Methods in Inorganic Trace Analysis. Budapest: Akadémiai Kiadó, 1985).

42. *Пршибил Р.* Аналитические применения этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений. М.: Мир, 1975. 533 с. (*Pribil R.* Applications of EDTA and Related Compounds. Oxford, N.Y.: Pergamon Press, 1972).

43. *Золотов Ю.А.* Российский вклад в аналитическую химию. М.: ИП Лысенко А.Д. PRESS-BOOK.RU, 2017. С. 116.

44. *Маров И.Н., Костромина Н.А.* ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений. М.: Наука, 1979. 269 с.

45. *Федоров Л.А.* Спектроскопия ЯМР органических аналитических реагентов и их комплексов с ионами металлов. М.: Наука, 1987. 296 с.

46. *Федоров Л.А., Ермаков А.Н.* Спектроскопия ЯМР в неорганическом анализе. М.: Наука, 1989. 296 с.

47. *Саввин С.Б., Кузин Э.Л.* Электронные спектры и структура органических реагентов. М.: Наука, 1974. 281 с.

48. *Sommer L., Ackermann G., Thorburn Burns D., Savvin S.B.* // Pure Appl. Chem. 1990. V. 62. P. 2147. https://doi.org/10.1515/iupac.62.0024

49. *Sommer L., Ackermann G., Thorburn Burns D.* // Pure Appl. Chem. 1990. V. 62. P. 2323. https://doi.org/10.1351/pac199062122323

50. *Коренман И.М.* Органические реагенты в неорганическом анализе. М.: Химия, 1980. 448 с.

51. Dictionary of Analytical Reagents / Ed. Townshend A. N.Y.: CRC Press, 1993. 1184 p.

52. *Виноградов А.В., Елинсон С.В.* 8-Оксихинолин. М.: Наука, 1979. 329 с.
53. *Пешкова В.М., Савостина В.М., Иванова Е.К.* Оксимы. М.: Наука, 1977. 238 с.
54. *Пешкова В.М., Мельчакова Н.В.* β-Дикетоны. М.: Наука, 1986. 200 с.
55. *Пилипенко А.Т., Зульфигаров О.С.* Гидроксамовые кислоты. М.: Наука, 1989. 312 с.
56. *Золотов Ю.А.* Экстракция внутрикомплексных соединений. М.: Наука, 1968. 295 с.
57. *Божевольнов Е.А.* Люминесцентный анализ неорганических веществ. М.: Химия, 1966. 415 с.
58. *Столяров К.П., Григорьев Н.Н.* Введение в люминесцентный анализ неорганических веществ. Л.: Химия, 1967. 364 с.
59. *Чернова Р.К., Петрова И.К., Кудрявцева Л.М.* Органические реагенты в флуориметрическом анализе неорганических ионов. Изд-во Саратовск. ун-та, 1982. 140 с.
60. *Burgess J.* // Pure Appl. Chem. 1991. V. 63. № 12. P. 1677. https://doi.org/10.1351/pac199163121677
61. *Кузнецов В.В.* // Журн. аналит. химии. 1990. Т. 45. № 9. С. 1704.
62. *Саввин С.Б., Петрова Т.В., Джераян Т.Г.* // Журн. аналит. химии. 1980. Т. 35. № 8. С. 1485.
63. *Саввин С.Б., Петрова Т.В.* // Журн. аналит. химии. 1969. Т. 24. № 2. С. 177.
64. *Дедкова В.П., Саввин С.Б.* // Журн. аналит. химии. 1993. Т. 48. № 4. С. 624.
65. *Фиалков Ю.А.* Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия, 1990. 240 с.
66. *Тананайко М.М., Пилипенко А.Т.* Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии. М.: Химия, 1983. 224 с.
67. *Лукачина В.В.* Лиганд-лигандное взаимодействие и устойчивость разнолигандных комплексов. Киев: Наук. думка, 1988. 180 с.
68. *Кузнецов В.В.* // Успехи химии. 1986. Т. 55. № 9. С. 1409. https://doi.org/10.1070/RC1986v055n09ABEH003223
69. *Саввин С.Б., Михайлова А.В.* // Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51. № 1. С. 49.
70. *Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н.* Поверхностно-активные вещества. М.: Наука, 1991. 251 с.
71. *Михайлова А.В., Саввин С.Б.* // Докл. РАН. 1997. Т. 355. № 4. С. 501.
72. *Саввин С.Б., Маров И.Н., Чернова Р.К. и др.* // Журн. аналит. химии. 1981. Т. 36. № 5. С. 850.
73. *Чернова Р.К., Амелин В.Г., Штыков С.Н.* // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 6. С. 1482.
74. *Цепулин В.В., Карцев В.Н., Амелин В.Г. и др.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 1. С. 232.
75. *Саввин С.Б., Чернова Р.К., Белоусова В.В. и др.* // Журн. аналит. химии. 1978. Т. 33. № 8. С. 1473.
76. *Chernova R.K., Shtykov S.N.* // Fresenius Z. Anal. Chem. 1989. V. 335. P. 111.
77. *Чернова Р.К., Штыков С.Н., Белолипцева Г.М. и др.* // Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. № 6. С. 1019.
78. *Запорожец О.А., Гавер О.М., Сухан В.В.* // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 7. С. 702 (*Zaporozhets O.A., Gaver O.M., Sukhan V.V.* // Russ. Chem. Rev. 1997. V. 66. № 7. P. 637).
79. *Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А.* Концентрирование следов элементов М.: Наука, 1988. 268 с.
80. *Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Моросанова Е.И., Дмитриенко С.Г.* Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов: применение в неорганическом анализе. М.: Наука, 2007. 320 с.
81. *Мясоедова Г.В., Саввин С.Б.* Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука, 1984. 173 с.
82. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Лисичкина Г.В. М.: Физматлит, 2003. 592 с.
83. *Mujahid A., Lieberzeit P.A., Dickert F.L.* // Materials. 2010. V. 3. P. 2196. https://doi.org/10.3390/ma3042196
84. *Holthoff E.L., Bright F.V.* // Acc. Chem. Res. 2007. V. 40. P. 756. https://doi.org/10.1021/ar700087t
85. *Херинг Р.* Хелатообразующие ионообменники. М.: Мир, 1971. 263 с.
86. *Амелин В.Г.* // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 9. С. 902.
87. *Островская В. М.* // Журн. аналит. химии. 1977. Т. 32. № 9. С. 1820.
88. *Амелин В.Г., Иванов В.М.* // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 4. С. 411.
89. *Амелин В.Г.* // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. № 10. С. 1088.
90. *Чернова Р.К., Штыков С.Н., Аграновская Л.А.,. Бубело В.Д.* А.С. СССР № 1555667 // Бюл. изобр. 1990. № 13.
91. *Гурьева Р.Ф., Саввин СБ.* // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 3. С. 247.
92. *Дедкова В.П., Швоева О.П., Саввин С.Б.* // Заводск. лаб. Диагностика матер. 1998. Т. 64. № 12. С. 7.
93. *Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А.* // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 2. С. 180 (*Dmitrienko S.G., Zolotov Yu.A.* // Russ. Chem. Rev. 2002. V. 71. № 2. P. 159).
94. *Дмитриенко С.Г., Апяри В.В.* Пенополиуретаны: Сорбционные свойства и применение в химическом анализе. М.: Красанд, 2010. 264 с.
95. *Штыков С.Н.* // Нанообъекты и нанотехнологии в химическом анализе / Под ред. Штыкова С.Н. М.: Наука, 2015. С. 11.
96. *Shtykov S.N.* // Nanoanalytics: Nanoobjects and Nanotechnologies in Analytical Chemistry / Ed. Shtykov S. Berlin: Germany, De Gruyter, 2018. P. 32. https://doi.org/10.1515/9783110542011-001
97. Аналитическая химия. Инструментальные методы анализа. Т. 3. Ч. 2 / Под ред. Ищенко А.А. М.: Физматлит, 2020. С. 96.
98. *Штыков С.Н.* // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 7. С. 679.
99. *Штыков С.Н.* // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 10. С. 1018.

100. *Штыков С.Н., Сумина Е.Г., Малова М.И.* // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 7. С. 707.
101. *Штыков С.Н., Паршина Е.В.* // Журн. аналит. химии. 1995. Т. 50. № 7. С. 740.
102. *Smirnova T.D., Shtykov S.N., Zhelobitskaya E.A.* // Phys. Sci. Rev. 2019. V. 4. № 3. Art 20189981. https://doi.org/10.1515/psr-2018-9981
103. *Штыков С.Н., Сумина Е.Г.* // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 7. С. 697.
104. *Штыков С.Н., Амелин В.Г., Сорокин Н.Н., Чернова Р.К.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 2. С. 345.
105. *Штыков С.Н., Окунев А.В., Сафарова М.И.* // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 11. С. 1154.
106. *Бурмистрова Н.А., Муштакова С.П., Штыков С.Н. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2000. № 8. С. 1386.
107. *Штыков С.Н., Горячева И.Ю.* // Оптика и спектроскопия. 1997. Т. 83. № 4. С. 698.
108. *Штыков С.Н.* // Люминесцентный анализ / Под ред. Романовской Г.И.. М.: Наука, 2015. С. 121.
109. *Егорова А.В., Скрипинец Ю.В., Александрова Д.И., Антонович В.П.* // Методы и объекты хим. анал. 2010. Т. 5. № 4. С. 180.
110. *Devterova J., Kirillov K., Nikolaev A. et al.* // Materials. 2022. V. 15. P. 1127. https://doi.org/10.3390/ma15031127
111. *Kim Y.J., Yang Y.S., Ha S.C. et al.* // Sens. Actuators. B. 2005. V. 106. P. 189. https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.05.056
112. *Chew A.K., Dallin B.C., Van Lehn R.C.* // ACS Nano. 2021. V. 15. № 3. P. 4534. https://doi.org/10.1021/acsnano.0c08623
113. *Апяри В.В., Архипова В.В., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А.* // Журн. аналит. химии. 2014. Т. 69. № 1. С. 4. https://doi.org/10.7868/S0044450214010034
114. *Белоглазкина Е.К., Мажуга А.Г., Ромашкина Р.Б. и др.* // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 6. С. 560. https://doi.org/10.1070/RC2012v081n01ABEH004158
115. *Терентьева Е.А., Апяри В.В., Кочук Е.В. и др.* // Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. № 11. С. 978. https://doi.org/10.7868/S0044450217110020
116. *Obare S.O., Hollowell R.E., Murphy, C.J.* // Langmuir. 2002. V. 18. P. 10407. https://doi.org/10.1021/la0260335
117. *Beer P.D., Cormode D.P., Davis J.J.* // Chem. Commun. 2004. № 4. P. 414. https://doi.org/10.1039/B313658B
118. *Dang Y.Q., Li H.W., Wang B. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2009. V. 1. № 7. P. 1533. https://doi.org/10.1021/am9001953
119. *Darbha G.K., Singh A.K., Rai U.S. et al.*// J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 8038. https://doi.org/10.1021/ja801412b
120. *Chansuvarn W., Imyim A.* // Microchim. Acta. 2012. V. 176. P. 574. https://doi.org/10.1007/s00604-001-0691-3

EDN: VBJDIQ
КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ, 2022, том 48, № 10, с. 615–624

УДК 543.544:544.723

К 90-летию академика Ю.А. Золотова

ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМНЫХ СОРБЕНТОВ: СОРБЦИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ МЕТАЛЛОВ

© 2022 г. Т. И. Тихомирова[1], *, П. Н. Нестеренко[1]
[1]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
**e-mail: tikhomirova-tatyana@yandex.ru*

Поступила в редакцию 18.04.2022 г.
После доработки 26.04.2022 г.
Принята к публикации 28.04.2022 г.

В обзоре систематизированы результаты работ по комплексообразованию ряда ионов металлов на поверхности кремнеземов, химически модифицированных различными функционально-аналитическими группами. Приведены примеры влияния матрицы сорбентов (кремнезема) на термодинамические и кинетические параметры поверхностных реакций комплексообразования с металлами. Рассмотрены особенности применения мелкодисперсных кремнеземов с комплексообразующими функциональными группами в высокоэффективной комплексообразовательной хроматографии ионов металлов.

Ключевые слова: кремнезем, сорбент, комплексообразование, сорбция, хроматография
DOI: 10.31857/S0132344X22100085

Сорбционное концентрирование остается одним из востребованных и эффективных методов пробоподготовки в химическом анализе. Высокие коэффициенты концентрирования веществ, возможность автоматизации, широкий ассортимент выпускаемых сорбентов выдвигают этот метод концентрирования на первый план. Среди множества сорбентов привлекают внимание сорбенты на основе кремнезема (кварц, силикагель, стекло и др.). Возможность варьирования структурных характеристик (величины удельной поверхности, диаметра и объема пор, размера и формы частиц) в широких пределах, хорошая химическая стабильность и механическая прочность, а также невысокая стоимость обеспечили широкое распространение кремнеземов в различных адсорбционных и хроматографических процессах. Отличительной особенностью кремнезема является возможность химического модифицирования поверхности различными органическими соединениями с целью получения новых сорбционных материалов с требуемой селективностью по отношению к определенным группам сорбатов или отдельным сорбатам. Следует отметить, что приоритет в области химического модифицирования поверхности кремнезема принадлежит отечественным ученым А.В. Киселеву и К.Д. Щербаковой, опубликовавшим статью (представлена к опубликованию 15 ноября 1949 г.), в которой для изменения адсорбционной активности силикагеля использовано метилирование (этерификации) силанольных групп [1].

Химическое модифицирование широко используется для получения различных селективных адсорбентов для сорбционного концентрирования и хроматографии. Одним из наиболее эффективных оказалось использование кремнеземных сорбентов с ковалентно закрепленными комплексообразующими функциональными группами для селективного извлечения и хроматографического разделения металлов. Развитие этой тематики в нашей стране, впрочем как и многих других научных направлений в области аналитической химии, было инициировано в 1978 г. Ю.А. Золотовым, который увидел огромный потенциал данного класса сорбентов для концентрирования микроколичеств металлов [2]. Отправной точкой для развития данного направления следует считать пионерские работы [3, 4], опубликованные в 1975 г. профессором Д.Е. Лейденом из Университета Денвера (США), близким знакомым Ю.А. Золотова. Первая отечественная работа по изучению

сорбционных свойств комплексообразующих химически модифицированных кремнеземов (ХМК) была опубликована В.М. Ивановым с сотрудниками в 1979 г. [5].

Последующие исследования в области синтеза, строения и свойств привитых поверхностных соединений продемонстрировали перспективность применения кремнеземов, химически модифицированных органическими соединениями, как сорбентов для извлечения различных микрокомпонентов из растворов. На кафедре аналитической химии МГУ им. М.В. Ломоносова работы по изучению применения комплексообразующих сорбентов на основе кремнезема для сорбционного концентрирования металлов проводились в научных группах В.М. Иванова, В.И. Фадеевой и Л.Н. Симоновой и др. Ранние работы по синтезу и применению различных ХМК, включая комплексообразующие, рассмотрены в обзорах сотрудников МГУ [6, 7]. Настоящая работа представляет собой первый ретроспективный обзор научных работ сотрудников МГУ им. М.В. Ломоносова в области изучения свойств комплексообразующих химических модифицированных кремнеземов.

Кремнеземы, химически модифицированные органическими соединениями, сочетая в себе свойства матрицы и закрепленного реагента-модификатора, представляют собой новые материалы со свойствами, отличными от свойств исходных веществ. Поверхность сорбента может в значительной мере изменять свойства закрепленных реагентов, а также влиять на процессы, протекающие в поверхностном слое сорбента. Среди основных эффектов, влияющих на комплексообразование на поверхности кремнеземов, следует выделить следующие:

– ограниченная подвижность закрепленных на поверхности лигандов (L) затрудняет образование комплексов с металлами (M) состава ML_2 и ML_3;

– наличие на поверхности остаточных (после модифицирования) силанольных групп оказывает влияние на кислотно-основные свойства закрепленных лигандов и, соответственно, условные константы устойчивости комплексов;

– остаточные силанольные группы способны координировать и изменять конфигурацию закрепленных лигандов, а также координировать некоторые ионы металлов;

– свойства лигандов зависят от способа иммобилизации их на поверхности кремнезема, при этом спейсер может влиять на сорбционные свойства сорбента и участвовать в координации металлов;

– за счет стерических затруднений пористая структура сорбентов влияет на поверхностную концентрацию привитых лигандов и способность металлов взаимодействовать с несколькими лигандами в микропорах и мезопорах;

– поверхность сорбента и матрицы энергетически неоднородна, что сказывается на доверительном интервале рассчитываемых и измеряемых значений констант устойчивости и диссоциации лигандов.

При получении новых комплексообразующих сорбентов для извлечения ионов металлов, как правило, исходят из данных по комплексообразованию в гомогенных системах, полагая, что лиганд, способный образовывать комплекс с ионом металла в водном растворе, сохранит эту способность при закреплении на поверхности носителя. В ряде случаев эта аналогия работает даже на количественном уровне, что позволяет предсказывать сорбционные характеристики сорбентов из данных по комплексообразованию в водных растворах. Однако, необходимо отметить, что выявленные аналогии относятся преимущественно к сорбции относительно простых ионов металлов, таких, как медь(II), цинк(II) и т.п. [8].

При переходе к металлам, характеризующимся многообразием ионных форм в растворе, картина может резко усложняться. В данной работе приведены примеры об особенностях реакций комплексообразования на поверхности кремнеземных сорбентов и об изменении комплексообразующей способности лигандов при их закреплении на поверхности носителя. Структура и свойства сорбентов, включая удельную поверхность ($\boldsymbol{S}_{\text{уд}}$), диаметр пор ($\boldsymbol{D}_{\text{пор}}$), размер частиц ($\boldsymbol{d}_{\text{P}}$) и концентрацию привитых функциональных групп ($\boldsymbol{C}_{\text{фг}}$), приведены в табл. 1.

Изучены кремнеземы, химически модифицированные различными реагентами, содержащими следующие функционально-аналитические группы:

– O,O-лиганды, включая сорбенты с привитыми ацетилацетонатными группами (**ХМК-АА**) и карбоксильные катионообменники на основе кремнезема;

– N,N-лиганды, включая аминопропильные (**ХМК-А**), этилендиаминовые (**ХМК-ЭДА**), диэтилентриаминовые (**ХМК-ДЭТА**), тетраэтиленпентаминовые (**ХМК-ТЭПА**), пиридил (**ХМК-Пир**);

– N,O-лиганды, включая группы гидроксамовой кислоты (**ХМК-ГК**), амидоксима (**ХМК-АО**), иминодиуксусной кислотой (**ХМК-ИДК**);

– N,S-лиганды, включая ковалентно закрепленный 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазол или Висмутол I (**ХМК-Вис**);

– P,O-лиганды, включая пропилфосфоновую (**ХМК-ПФК**) и фенилфосфоновую кислоты (**ХМК-ФФК**);

– а также и более сложные, например, N,O,S-лиганд N-бензоил-N-пропилтиомочевину [9] и N,O,P-лиганд – аминометилфосфоновую кислоту (**ХМК-АМФ**) [10].

Таблица 1. Структура и свойства комплексообразующих ХМК

R в структуре сорбента =(SiO_2)–O–Si–R	Условное обозначение	$S_{уд}$, $м^2/г$	$D_{пор}$, нм	d_P, мкм	$C_{фг}$, ммоль/г
$–(CH_2)_3NH_2$	ХМК-А	120	40	100–200	0.70
$–(CH_2)_3NHCH_2CH_2NH_2$	ХМК-ЭДА	120	40	100–200	0.40
$–(CH_2)_3(NHCH_2CH_2)_2NH_2$	ХМК-ДЭТА	120	40	100–200	0.2
$–(CH_2)_3(NHCH_2CH_2)_4NH_2$	ХМК-ТЭПА	120	40	100–200	0.3
		300[а]	10	10.0	0.28
$–(CH_2)_2CO(NHOH)$	ХМК-ГК	120	35	100–200	0.2
$–(CH_2)_3CNH(NHOH)$	ХМК-АО	80	50	100–200	0.35
		570[а]	60	6.0	0.56
$–(CH_2)_3N(CH_2COOH)$	ХМК- ИДК	80	50	60–200	0.15
$–(CH_2)_3OCH_2CH(OH)CH_2N(CH_2COOH)$	ХМК-ГИДК	330[а]	11	5.0	0.21
$–(CH_2)_3P(O)(OH)_2$	ХМК-ПФК	80	50	160–250	0.13
$–(CH_2)_2C_6H_4P(O)(OH)_2$	ХМК-ФФК	80	50	160–250	0.16
$–(CH_2)_3OCH_2CH(OH)CH_2NHCH_2P(O)(OH)_2$	ХМК-АМФ	360[а]	10	3.0	0.45[б]
$–(CH_2)_4C_6H_5N$	ХМК-Пир	120	35	100–200	
$–(CH_2)_3C_2HN_2S_3$ (Висмутол I)	ХМК-Вис	80	50	100–200	0.05
$–(CH_2)_3CH(COOCH_3)_2$	ХМК-АА	120	35	100–200	

[а] Сорбенты для использования в ВЭКХИ.
[б] Суммарная концентрация первичных аминогрупп и групп АМФ.

СОРБЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ НА КРЕМНЕЗЕМАХ, ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ РЕАГЕНТАМИ С ГРУППАМИ АМИДОКСИМА И ГИДРОКСАМОВОЙ КИСЛОТЫ

Основной фактор, влияющий на сорбцию ионов металлов на комплексообразующих сорбентах, – кислотность водной фазы, определяющий как ионное состояние металла, так и форму существования функционально-аналитической группы сорбента. Сравнивая результаты по сорбции ванадия(V), молибдена(VI) и вольфрама(VI) на сорбентах ХМК-АО и ХМК-ГК с литературными данными по их ионному состоянию в растворах в интервале pH максимальной сорбции, авторы приходят к выводу, что эти металлы сорбируются в форме оксокатионов [11–13].

Характерной чертой рассматриваемых сорбентов является протонирование функционально-аналитических групп. Это объясняет уменьшение сорбции в кислых средах и тот факт, что на сорбенте с группами ГК, проявляющем слабовыраженные основные свойства, извлечение ионов металлов происходит в более кислых средах по сравнению с сорбентом, содержащим группы АО. Сорбция ионов металлов происходит за счет комплексообразования с привитыми лигандами, что подтверждается окрашиванием сорбентов в фиолетовый и желтый цвет при сорбции ванадия и молибдена соответственно, комплексы вольфрама бесцветны. Спектральные характеристики образующихся на поверхности комплексов не изменяются при варьировании кислотности раствора в интервале 2 M HCl – pH 5, что говорит о постоянстве их состава в этих условиях.

В ИК-спектрах образцов сорбента ХМК-ГК, обработанных растворами, содержащими ионы металлов, наблюдается уменьшение интенсивности полосы 1630 $см^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям группы C=O гидроксамовой кислоты, и появление новой полосы при 1520 $см^{-1}$. Это может свидетельствовать о координации ионов металлов с донорными атомами кислорода и образовании хелатного цикла [12]. В случае сорбента ХМК-АО обработка растворами ионов металлов практически не приводит к сдвигу полосы валентных колебаний групп C=N амидоксима, что может быть связано с малой прочностью координационной связи между ионом металла и указанной группой. На основании анализа зависимости сорбции от кислотности среды показано, что рассматриваемые металлы образуют на поверхности сорбентов комплексы с соотношением компонентов 1 : 1.

Проведено сравнительное изучение комплексообразования изученных ионов металлов с лигандами аналогичного строения в водных растворах. Установлено, что ванадий(V) и молибден(VI)

с ацетгидроксамовой кислотой образуют неокрашенное комплексное соединение ($\lambda_{макс}$ = 225 нм), а с ацетамидоксимом комплексы вообще не образуются в широком диапазоне кислотности (2 М HCl – pH 13) и соотношений реагирующих компонентов (от 1 : 1 до 1 : 1000), в то время как на поверхности сорбентов ХМК-ГК и ХМК-АО ионы этих металлов образуют окрашенные комплексные соединения [14].

Одно из возможных объяснений – участие в образовании хелатного цикла остаточных силанольных групп сорбента. Однако спектральные характеристики комплексов на сорбенте, в котором силанольные группы блокированы триметилхлорсиланом, не изменились, что исключает участие силанольных групп в комплексообразовании. Возможен другой механизм влияния носителя на спектральные характеристики и устойчивость образующихся на поверхности комплексов. Известно, что образуемые ванадием(V) окрашенные комплексы с ароматическими гидроксамовыми кислотами и амидоксимами являются комплексами с переносом заряда от лиганда к металлу. В случае рассматриваемых сорбентов роль такого донора электронов может выполнять кремнеземная матрица, для которой наблюдается эффект (p–d)π-сопряжения в цепи связей Si–O матрицы сорбента.

Косвенным подтверждением этого предположения могут служить данные по комплексообразованию меди(II) с привитыми группами сорбента ХМК-АО и ацетамидоксимом в водном растворе. Показано, что для ионов меди(II), для которых не характерно образование комплексов с переносом заряда, наблюдается полная аналогия комплексообразования в гомогенной и гетерогенной системах. В зависимости от pH раствора и соотношений компонентов металл : лиганд и в водном растворе, и на поверхности сорбента ХМК-АО образуется комплекс состава 1 : 1 ($\lambda_{макс}$ = 700 нм) и 1 : 2 ($\lambda_{макс}$ = = 650 нм) [15].

Сорбент ХМК-ГК был также успешно применен для сорбции циркония, тория и скандия, образующих устойчивые комплексные соединения с гидроксамовыми кислотами в водных растворах [16]. Установлено, что цирконий сорбируется в сильнокислой области, достигая максимального значения в 1 М HCl, скандий и торий при pH > 2, что согласуется с поведением этих металлов в водных растворах.

СОРБЦИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА КРЕМНЕЗЕМЕ, ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОМ РЕАГЕНТОМ С ГРУППАМИ ИМИНОДИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Одним из первых был изучен сорбент ХМК-ИДА, поскольку мономерный аналог – иминодиуксусная кислота (ИДК) образует устойчивые комплексные соединения с широким кругом металлов, а сорбент на ее основе может быть применен как для группового концентрирования, так и селективного извлечения некоторых металлов [17–19].

Следует отметить, что сорбционное поведение переходных металлов коррелирует с устойчивостью их комплексов с ИДК в водном растворе – чем больше константа устойчивости комплекса, например железа и меди, тем в более кислых средах наблюдается область максимальной сорбции. В настоящее время сорбент ХМК-ИДК выпускается отечественной компанией “БиоХимМак СТ” под коммерческим названием Диапак ИДК, в том числе в виде концентрирующих патронов.

Сорбция металлов на ХМК-ИДК характеризует высокая скорость массобмена, что позволяет проводить извлечение в динамическом режиме при большой скорости пропускания растворов до 10 мл/мин, а также использовать сорбент в проточных методах анализа. Так, разработан сорбционно-атомно-абсорбционный метод определения переходных металлов в молочных продуктах [20].

ОБРАЗОВАНИЕ СМЕШАНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ

Жесткий каркас кремнезема и невысокая концентрация привитых функционально-аналитических групп способствуют преимущественному образованию комплексов состава ML с соотношением компонентов 1 : 1.

Это обусловливает возможность дальнейшего целенаправленного преобразования их в смешанолигандные комплексы, обладающие интенсивной окраской или люминесценцией. Участие в комплексообразовании таких органических реагентов, которые способны образовывать окрашенные комплексы на поверхности использовано для прямого определения ионов металлов на поверхности сорбента с использованием спектроскопии диффузного отражения.

Установлено, что после обработки образцов сорбента ХМК-АО, содержащих ионы молибдена(VI) или вольфрама(VI), раствором пирокатехинового фиолетового (**ПКФ**) на поверхности сорбента образуются окрашенные в интенсивно синий цвет ($\lambda_{макс}$ = 650–660 нм) соединения, в то

время как сам реагент, сорбированный на ХМК-АО, имеет желтую окраску ($\lambda_{макс}$ = 420 нм), а двойной комплекс молибдена с ПКФ в водных растворах окрашен в фиолетовый цвет ($\lambda_{макс}$ = 560 нм). Найдены оптимальные условия образования смешанолигандного соединения: pH 3–5 и двукратный избыток ПКФ по сравнению с содержанием металлов на сорбенте [21].

Авторы высказали предположение об аналогии комплексообразования на поверхности сорбента и в системах Mo(VI)–W(VI)–ПКФ–катионное поверхностно-активное вещество (**ПАВ**), когда участки поверхности кремнеземного сорбента, содержащие протонированные амидоксимные группы, ведут себя подобно мицеллам катионных ПАВ. В отличие от амидоксимного сорбента, на поверхности кремнезема с привитыми группами гидроксамовой кислоты, которые в области pH не протонируются, образуется соединение со спектральными характеристиками, идентичными спектральным характеристикам двойного комплекса Mo–ПКФ в водных растворах ($\lambda_{макс}$ = 560 нм). Данный вывод подтверждается тем, что соединения с аналогичными спектральными характеристиками образуются также на поверхности других ХМК, в состав функциональных групп которых входит способный к протонизации атом азота [22].

При образовании смешанолигандных комплексов Mo(VI) и W(VI) на поверхности сорбента с участием ПКФ в координационную сферу металла, вероятно, входит только один лиганд. Поскольку координационное число (**КЧ**) изученных ионов металлов не столь велико (6–8), а комплексы образуют оксокатионы, вхождение второго лиганда в координационную сферу металла затруднительно.

Для металлов с большим значением КЧ, таких как РЗЭ, установлено образование комплекса европия с функциональными группами кремнезема, химически модифицированного группами иминодиуксусной кислоты, и β-дикетонами. Установлено, что во внутреннюю координационную сферу европия, образующего комплекс с группами сорбента на поверхности кремнезема, входит второй лиганд – β-дикетон. При этом возникает сенсибилизированная люминесценция европия, когда возбуждение происходит в органической части комплекса – β-дикетоне, а излучающим центром является ион европия [23]. Аналогичный эффект наблюдается также при использовании в качестве второго лиганда антибиотиков, например, тетрациклина [24].

СОРБЦИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ И ЗОЛОТА ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ КРЕМНЕЗЕМАМИ

Для сорбционного извлечения платиновых металлов использованы сорбенты, функциональные группы которых содержат аминные группы. Изучена сорбция Ru(IV), Os(VIII), Rh(III), Ir(IV), Pd(II), Pt(IV) на кремнеземе, химически модифицированном группами пропиламина ХМК-А [25]. Установлено, что в сильнокислых средах ряд сорбционного сродства выглядит следующим образом: Rh(III) ≈ Ir(IV) ≫ Ru(IV) ≈ Pt(IV) ≈ Pd(II) > Os(VIII), при pH > 1 Ir(IV) ≈ Pt(IV) ≈ Pd(II) ≫ Ru(IV) > > Rh(III) > Os(VIII). Сорбция платиновых металлов может протекать по двум механизмам – ионообменному и механизму внедрения, когда атом азота входит во внутреннюю координационную сферу металла, что особенно характерно для первичных аминов. В сильнокислых средах, где ионы платиновых металлов находятся преимущественно в виде анионных хлоридных комплексов, а сорбент ХМК-А находится в полностью протонированной форме, сорбция осуществляется по анионообменному механизму. В слабокислой или нейтральной областях, степень протонирования групп сорбента минимальна, тогда сорбент представляет собой комплексообразующий макролиганд. Наибольшую склонность к комплексообразованию с первичными аминами проявляют ионы платины, иридия и палладия, в то время как ионы родия, рутения и осмия образуют менее устойчивые комплексы, что согласуется с рядом сорбционного сродства сорбента ХМК-А к перечисленным ионам металлов. Отличительной особенностью сорбции на кремнеземном сорбенте является аномально высокая скорость установления сорбционного равновесия 2–5 мин при 20°C, тогда как для многих аналогичных органополимерных сорбентов процесс обычно занимает 0.5–2 ч при 90–100°C. Этот эффект в работе объясняется каталитическим действием матрицы сорбента – кремнезема.

Более детально этот эффект изучен для реакции образования комплексов рутения(II) и осмия(II) с 1,10-фенантролином (**1,10-Phen**), которые получают обычно восстановлением соответствующих оксо- и гидроксогалогенидных комплексов в присутствии 1,10-Phen. Образование комплексов в растворе происходит в достаточно жестких условиях: при 100°C в течение 2–3 ч. На примере рутения было установлено, что применение кремнезема, химически модифицированного реагентом, содержащим сульфогруппы, ускоряет образование фенантролинатных комплексов при сорбции рутения из растворов в присутствии 1,10-Phen по сравнению с образованием этих комплексов в растворе [26]. Та же закономерность была уста-

новлена и для осмия [27]. Детальное изучение этого процесса методами спектроскопии диффузного отражения, люминесценции и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показало, что при комнатной температуре образуются фенантролинатные комплексы различного состава: *бис*- и *трис*(1,10-Phen)металл(II,III) [28]. Количественный выход комплексов *трис*(1,10-Phen)металл(II) наблюдается при 100°C в течение 2 мин в случае рутения и 30 мин в случае осмия, что значительно быстрее по сравнению с комплексообразованием в растворе.

Интересные результаты были получены по сорбции золота(III) в форме тетрахлораурата кремнеземными сорбентами с привитыми комплексообразующими группами пропиламина (ХМК-А), этилендиамина (ХМК-ЭДА), диэтилентриамина (ХМК-ДЭТА), тетраэтиленпентамина (ХМК-ТЭПА) и анионообменными триметилпропиламмониевыми группами. При pH < 1 сорбция характеризуется образованием поверхностных комплексов различного состава с аминогруппами сорбентов в зависимости от дентатности лигандов. При повышении pH в интервале от 1.0 до 3.5 наблюдается заметное влияние последовательного гидролиза тетрахлораурата на сорбцию, что приводит к появлению чередующихся максимумов и минимумов на кривой сорбции [29]. Достоверность необычных кривых сорбции не вызывает сомнения, поскольку степень извлечения золота контролировали для тетрахлораурата, меченного радиоактивными изотопами ^{195}Au и ^{198}Au. Интересно, что для сорбента с триметилпропиламмониевыми группами в этой области pH наблюдается плато с высокой степенью извлечения золота. Дальнейшее повышение pH приводит к снижению сорбции вследствие образования нерастворимой формы $Au(OH)_3$ [29]. Количественная десорбция золота с изученных ХМК возможна при использовании водных растворов 0.1 М тиомочевины, 2 М роданида калия или 3 М раствора пиридина [30].

Следует отметить, что начиная с 1980 г. сорбент ХМК-А промышленно выпускался под коммерческим названием ЛИК-21 (Реахим), а в настоящее время его аналог выпускается под коммерческим названием Диапак Амин компанией БиоХиммак СТ.

ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КРЕМНЕЗЕМЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ГРУППЫ ФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ

Скандий и элементы подгруппы титана образуют устойчивые комплексы с O,O-содержащими лигандами, например фосфоновыми кислотами. Для извлечения из водных растворов этих металлов были использованы сорбенты на основе кремнезема, химически модифицированные группами фосфоновых кислот – фенилфосфоновой (ХМК-ФФК) и пропилфосфоновой (ХМК-ПФК) кислот [31].

Отличительной особенностью этих сорбентов является их высокая селективность по отношению к изученным металлам в кислых средах, что особенно важно для таких легкогидролизующихся элементов.

Изучено влияние структуры радикала привитой ФАГ на характер сорбции скандия и элементов подгруппы титана. Установлено, что замена группы ФФК на ПФК существенно меняет селективность сорбентов. Показано, что сорбент ХМК-ФФК обладает высоким сродством ко всем изученным металлам и рекомендуется для группового извлечения, а более селективный сорбент ХМК-ПФК следует использовать для внутригруппового разделения.

Таким образом, изученные свойства привитых лигандов на поверхности кремнезема свидетельствуют об их способности сорбировать ионы металлов по механизму комплексообразования, что обусловливает высокую эффективность сорбционных систем и позволяет разрабатывать новые способы концентрирования ионов металлов. Дополнительную информацию об использовании комплексообразующих ХМК можно найти в обзорных статьях [32, 33] и монографиях [34, 35].

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ МЕТАЛЛОВ

Кремнеземы, химически модифицированные комплексообразующими группами, могут быть использованы в качестве неподвижных фаз для разделения ионов металлов методом высокоэффективной комплексообразовательной хроматографии (ВЭКХИ) [34, 36]. Подавляющее большинство комплексообразующих ХМК содержит на поверхности заряженные функциональные группы, такие как отрицательно заряженные группы гидроксииминодиуксусной кислоты (**ХМК-ГИДК**), фосфоновой кислоты (ХМК-ПФК, ХМК-ФФК), аминофосфоновой кислоты (ХМК-АМФ) или положительно заряженные амино-группы (ХМК-А, ХМК-ЭДА, ХМК-ТЭПА), поэтому результирующее удерживание металлов определяется суммой электростатических и координационных взаимодействий. Следует отметить, что селективность простых катионообменных взаимодействий обычно ортогональна селективности комплексообразования, поэтому реализация механизма комплексообразования на поверхности ХМК является эффективным средством изменения и оптимизации селективности разделения. Обычно, для реализации исключительно комплексообразовательного механизма разделения требуется подавление электростатических взаимодействий, которое достига-

ется созданием в элюенте высокой концентрации электролита, например нитратов или перхлоратов щелочных металлов. Так, сродство катионов лантанидов к сульфокатионообменнику в растворах азотной кислоты монотонно увеличивается от La^{3+} к Lu^{3+}, но для комплексообразующего катионообменника на основе ХМК-ГИДК в растворах азотной кислоты с добавлением нитрата калия до концентрации 1 моль/л наблюдается полное обращение селективности, что позволило впервые осуществить полное разделение 14 лантанидов и иттрия в изократическом режиме [37], но для комплексообразующего катионообменника ХМК-ГИДК в растворах азотной кислоты.

Важным достоинством комплексообразовательной хроматографии является возможность априорной оценки селективности разделения на основе знания констант устойчивости для разделяемых комплексов металлов. Это позволяет получать сорбенты для избирательного отделения металлов или групп металлов. Например, ХМК-АО с амидоксимными группами проявил высокую селективность к UO_2^{2+} [38], ХМК-АМФ к Mn^{2+} [39], ХМК-ГИДК – к Al^{3+} и Fe^{3+} [40].

В целом, комплексообразование принято рассматривать как кинетически более медленный хроматографический процесс, чем классический катионный обмен. По этой причине считается, что эффективность разделения в комплексообразовательной хроматографии должна быть ниже, чем в ионной хроматографии. Однако комплексообразующие катионообменники, т.е. сорбенты с кислотными функциональными группами, взаимодействуют с катионами металлов в два этапа. На первом этапе, кислотные группы сорбента достаточно быстро координируют катионы разделяемых металлов согласно электростатическому притяжению, а затем происходит координационное связывание катионов металлов в поверхностный комплекс. В результате такого двухступенчатого взаимодействия достигаются высокоэффективные и селективные разделения металлов. Пример такого разделения [41] для ХМК-АМФ показан на рис. 1. Отличная кинетика взаимодействия ионов металлов с иминодиацетатными функциональными группами также показана на примере хроматографического использования монолитных пористых кремнеземных колонок с ковалентно закрепленной ИДК для эффективного разделения металлов при повышенных скоростях элюента [42].

Высокоселективные разделения металлов могут быть получены для ХМК с основными комплексообразующими группами. Так, показана возможность применения сорбента ХМК-АО для разделения ряда переходных металлов. В качестве элюента был использован раствор цитрата натрия, образующего с металлами комплексы различной

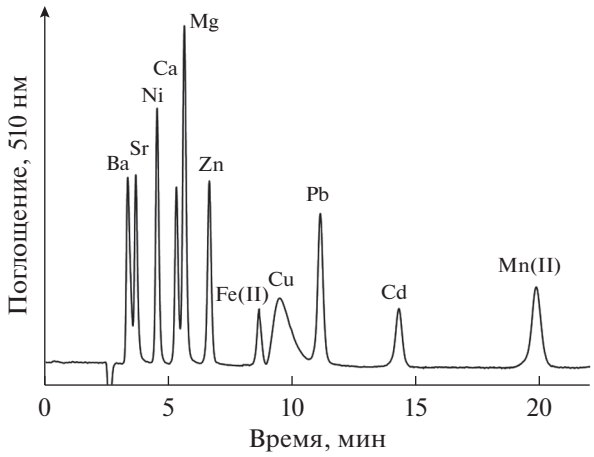


Рис. 1. Разделение модельной смеси щелочноземельных и переходных металлов на колонке 150 × 4.0 мм, заполненной сорбентом ХМК-АМФ. Элюент: 5 мМ азотная кислота с 0.8 М нитрата калия. Фотометрическое детектирование с послеколоночной реакцией с пиридилазорезорцином. Адаптировано из [41].

устойчивости. Таким образом, удалось разделить, например, Ni(II), Cu(II), Fe(III) и Mo(VI), причем порядок выхода металлов совпадает с устойчивостью комплексов металлов с амидоксимами [38, 43]. Для сорбентов с основными группами эффективность разделения несколько ниже из-за электростатического отталкивания протонированных функциональных групп и одноименно заряженных катионов металлов.

Как уже было отмечено, многие комплексообразующие ХМК имеют группы, способные диссоциировать в водных растворах. Если на поверхности ХМК закреплен лиганд с несколькими группами, имеющими различные значения pK_a, то такой сорбент будет обладать свойствами полибуферного ионообменника в широком интервале pH. Так, ХМК-ТЭПА с иммобилизованным тетраэтиленпентамином имеет следующих набор значений pK: 9.9; 9.1; 7.9; 4.3 и 2.7 и обладает буферной способностью в широком интервале pH от 3 до 9 [44]. Такая полибуферная способность лигандов способна обеспечивать формирование линейных ниспадающих градиентов pH. В этом случае концентрирование и разделение металлов осуществляется за счет постепенного разрушения поверхностных комплексов металлов и их элюирования при пропускании кислого полиамфолитного элюента через колонку, исходно уравновешенную при достаточно высоком значении pH, соответствующем количественной адсорбции металлов [45, 46]. Благодаря градиенту pH поверхностные комплексы разрушаются согласно константам устойчивости, и разделяемые металлы элюируются с колонки в виде очень узких пиков (рис. 2), поэтому этот вариант комплексообразовательной хроматографии

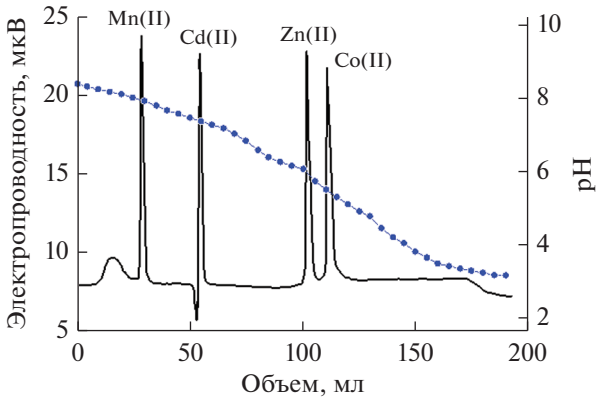


Рис. 2. Хроматофокусирование модельной смеси металлов. Колонка: 250 × 4.6 мм с ХМК-ТЭПА, исходно уравновешенная при pH 8 4 мМ раствором гистидина. Элюент: Polybuffer 74, разбавленный в 50 раз, объемная скорость 1 мл/мин. Адаптировано из [45].

получил название хроматофокусирование переходных металлов по аналогии с хроматофокусированием белков.

Практически важной особенностью комплексообразования является слабая зависимость констант устойчивости от ионной силы, что расширяет практические возможности метода для разделения и определения металлов в сложных по составу матрицах. Например, ХМК-ГИДК можно использовать для хроматографического определения следовых количеств металлов в рассолах [42], морской воде [47, 48], магния и стронция в карбонате кальция [49] и кальцитных матрицах морских микроорганизмов [50], моллюсках [51]. Обобщенная информация по сорбции различных металлов комплексообразующими ХМК представлена в табл. 2.

Таблица 2. Сорбция металлов комплексообразующими ХМК

Сорбент	Металлы	Сорбционная среда	Ссылки
ХМК-А	Pt(IV), Pd(II), Ir(IV), Cu, Zn, Co, Ni	Хлоридная, 2 М HCl – pH 6.0; нитритная; сульфатная pH 1.0–3.0	[52–54]
	Os(IV)	Хлоридная 1 М HCl – pH 2.7	[55]
	Ru(IV), Rh(III), Pd(II), Os(VIII), Ir(IV), Pt(IV), Au(III)	Хлоридная 5 М HCl – pH 9.0	[25, 29]
	Sc(III), Th(IV), Hf(IV), Zr(IV), Fe(III)	Хлоридные 0.7 М HCl – pH 9.0 и сульфатные в присутствии салицилгидроксамовой кислоты	[56–58]
	Ag(I), Pd(II), Cu(II)	Азотнокислая 0.1–4.0 М	[59]
ХМК-ЭДА	Pt(IV), Pd(II), Ir(IV), Cu, Fe(III), Zn, Co, Ni, Mn(II)	Хлоридная 2 М HCl – pH 8.5	[52]
	Au(III)	Хлоридная 1 М HCl – pH 3.0	[25, 29]
ХМК-ДЭТА	Au(III)	Хлоридная 1 М HCl – pH 3.0	[25, 29, 30]
ХМК-ТЭПА	Au(III)	Хлоридная 1 М HCl – pH 3.0	[25, 29]
ХМК-ГК	Zr(IV), Hf(IV), W(VI), Mo(VI), Th(IV), Al, Co, Ni, Sc(III), Y, La, V(V), Fe(III)	Хлоридная 4 М HCl – pH 8.0	[12, 14, 16]
ХМК-АО	W(VI), Mo(VI), V(V), Fe(III), Cu	Хлоридная 2 М HCl – pH 7.0	[11, 14, 21]
	V(V), Cu	Азотнокислая pH 1.85–6.55	[13, 15]
ХМК-ИДК	Ti(IV)	Сернокислая pH 1.0–7.0 в присутствии H_2O_2	[60]
	Eu(III)	Хлоридная pH 3.0–8.0	[23]
	Fe(III), Cu, Pb, Al, Ni, Zn, Fe(II), Mn(II), Ti(IV), U(VI), Ce(III), Y(III), Sn(II)	Хлоридная pH 0.8–7.5	[61]
	Sn(IV)	Хлоридная pH 0.5–2.0	[62]
	V(IV), V(V), Mo(VI)	Хлоридная pH 1.0–6.0	[19]
	Hg(II), Cd(II)	Ацетатные 1 М HCl – pH 6.3	[63]
ХМК-ПФК	Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV), Sc(III), Fe(III)	Хлоридная 4 М HCl – pH 5.0	[31]
ХМК-ФФК	Ti(IV), Zr(IV), Th(IV), Hf(IV), Sc(III), Fe(III)	Хлоридная 4 М HCl – pH 5.0	[31, 64]
ХМК-АА	Cu(II), Ni(II), Ni(II), Zn(II)	Азотнокислые pH 4.0–8.0	[65]
ХМК-Пир	Ru(II)	Хлоридные с pH 2.0–9.2 в присутствии 1,10-фенентролина	[26]
	Sc(III)	Хлоридная 0.7 М HCl – pH 9.0	[58]
ХМК-Пир	Hg(II), Fe(III), Pb, Cu, Ni, Co, Zn	Азотнокислая 10 М pH 10	[66]
	Hg(II), CH_3Hg^+, $C_3H_7Hg^+$, $C_6H_5Hg^+$	Азотнокислая pH 1–7	[67]

В заключение отметим, что синтез новых комплексообразующих сорбентов, изучение их свойств и возможностей применения для сорбционного концентрирования и хроматографического разделения различных металлов получило широкое развитие в нашей стране. Применение химически модифицированных кремнеземов с комплексообразующими группами позволяет решать широкий круг практически важных задач в области химического анализа, химической технологии, гетерогенного катализа. За последние годы заметно расширилась география данной тематики. Помимо МГУ им. М.В. Ломоносова активные исследования в этой области проводятся в научных группах М.Г. Воронкова (Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского), В.Н. Лосева (Научно-исследовательский инженерный центр “Кристалл”), Л.К. Неудачиной (Уральский федеральный университет), З.А. Темердашева (Кубанский государственный университет) и других научных центрах страны.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Джигит О.М., Киселев А.В., Микос-Авгуль Н.Н., Щербакова К.Д.* // Докл. АН СССР. 1950. Т. 70. № 3. С. 441.
2. *Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М.* Концентрирование микроэлементов. М.: Химия, 1982. С. 60.
3. *Leyden D.E., Luttrell G.H., Patterson T.A.* // Anal. Lett. 1975. V. 8. № 1. P. 51.
4. *Leyden D.E., Luttrell G.H.* // Anal. Chem. 1975. V. 47. № 9. P. 1612.
5. *Лисичкин Г.В., Кудрявцев Г.В., Иванов В.М., Фигуровская В.Н.* // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1979. Т. 24. № 3. С. 294.
6. *Лисичкин Г.В., Кудрявцев Г.В., Нестеренко П.Н.* // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38. № 9. С. 1684.
7. *Лисичкин Г.В., Тертых В.А., Нестеренко П.Н.* // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1991. Т. 36. № 6. С. 697.
8. *Мильченко Д.В., Кудрявцев Г.В., Лисичкин Г.В.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 2. С. 496.
9. *Симонова Л.Н., Брускина И.М., Трофимчук А.К., Трешин А.С.* // Журн. аналит. химии. 1989. Т. 44. № 4. С. 661.
10. *Nesterenko P.N., Zhukova O.S., Shpigun O.A., Jones P.* // J. Chromatogr. A. 1998. V. 813. № 1. P. 47.
11. *Юферова И.Б., Кудрявцев Г.В., Тихомирова Т.И., Фадеева В.И.* // Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43. № 9. С. 1643.
12. *Fadeeva V.I., Tikhomirova T.I., Yuferova I.B., Kudryavtsev G.V.* // Anal. Chim. Acta. 1989. V. 219. P. 201.
13. *Юферова И.Б., Фадеева В.И., Тихомирова Т.И., Кудрявцев Г.В.* // Журн. неорган. химии. 1990. Т. 35. № 2. С. 394.
14. *Фадеева В.И., Тихомирова Т.И., Кудрявцев Г.В., Юферова И.Б.* // Журн. аналит. химии. 1992. Т. 47. № 3. С. 466.
15. *Юферова И.Б., Фадеева В.И., Тихомирова Т.И., Кудрявцев Г.В.* // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. № 2. С. 361.
16. *Вертинская Т.Э., Кудрявцев Г.В., Тихомирова Т.И., Фадеева В.И.* // Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40. № 8. С. 1387.
17. *Кудрявцев Г.В., Лисичкин Г.В., Иванов В.М.* // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38. № 1. С. 22.
18. *Тихомирова Т.И., Лукьянова М.В., Фадеева В.И. и др.* // Журн. аналит. химии. 1993. Т. 48. № 1. С. 73.
19. *Садикова З. А., Тихомирова Т. И., Лапук А. В., Фадеева В. И.* // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 3. С. 234.
20. *Тихомирова Т.И., Шепелева Е.В., Фадеева В.И.* // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. № 4. С. 441.
21. *Юферова И Б., Тихомирова Т.И., Фадеева В.И.* // Журн. аналит. химии. 1989. Т. 44. № 6. С. 1068.
22. *Тхань Д.В., Фадеева В.И., Тихомирова Т.И.* // Вест. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1991. Т. 32. № 1. С. 38.
23. *Воронина Р.Д., Зоров Н.Б.* // Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62. № 3. С. 230.
24. *Тихомирова Т.И., Смирнов В.С., Быстров В.Ю.* // Вест. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2008. Т. 49. № 5. С. 344.
25. *Tikhomirova T.I., Fadeeva V.I., Kudryavtsev G.V. et al.* // Talanta. 1991. V. 38. № 3. P. 267.
26. *Кудрявцев Г.В., Бабайцева Т.В., Тихомирова Т.И., Фадеева В.И.* // Вест. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1985. Т. 26. № 6. С. 579.
27. *Змиевская И.Р., Фадеева В.И., Тихомирова Т.И. и др.* // Журн. аналит. химии. 1989. Т. 44. № 3. С. 461.
28. *Tikhomirova T.I., Fadeeva V.I., Kudryavtsev G.V.* // Anal. Chim. Acta. 1992. V. 257. P. 109.
29. *Алимарин И.П., Нестеренко П.Н., Иванов В.М.* // Докл. АН СССР. 1983. Т. 271. № 3. С. 627.
30. *Нестеренко П.Н., Иванов В.М., Кудрявцев Г.В., Лисичкин Г.В.* // Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. № 3. С. 456.
31. *Вертинская Т.Э., Фадеева В.И., Мильченко Д.В. и др.* // Журн. аналит. химии. 1986. Т. 41. № 6. С. 1067.
32. *Власова Н.Н., Оборина Е.Н., Григорьева О.Ю., Воронков М.Г.* // Успехи химии. 2013. Т. 82. № 5. С. 449.
33. *Эрлих Г.В., Лисичкин Г.В.* // Журн. общ. химии. 2017. Т. 87. № 6. С. 1001.
34. *Нестеренко П., Джонс Ф., Полл Б.* Высокоэффективная комплексообразовательная хроматография ионов металлов. М.: Техносфера, 2013. 312 с.
35. *Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю., Сердан А.А. и др.* Химия поверхности привитых соединений. М.: Физматлит, 2003. 592 с.
36. *Нестеренко П.Н., Шпигун О.А.* // Коорд. химия. 2002. Т. 28. № 10. С. 772 (*Nesterenko P.N., Shpigun O.A.* // Russ. J. Coord. Chem. 2002. V. 28. № 10. P. 726). https://doi.org/10.1023/A:1020455513002

37. *Nesterenko P.N., Jones P.* // Anal. Commun. 1997. V. 34. № 1. P. 7.
38. *Нестеренко П.Н., Тихомирова Т.И., Фадеева В.И. и др.* // Журн. аналит. химии. 1991. Т. 46. № 6. С. 1108.
39. *Nesterenko P.N., Shaw M.J., Hill S.J., Jones P.* // Microchem. J. 1999. V. 62. № 1. P. 58.
40. *Tria J., Haddad P.R., Nesterenko P.N.* // J. Sep. Sci. 2008. V. 31. № 12. P. 2231.
41. *Nesterenko P.N., Jones P.* // J. Sep. Sci. 2007. V. 30. № 11. P. 1773.
42. *Sugrue E., Nesterenko P., Paull B.* // Analyst. 2003. V. 128. P. 417.
43. *Нестеренко П.Н., Юферова И.Б., Кудрявцев Г.В.* // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева, 1989. Т. 34. № 3. С. 426.
44. *Нестеренко П.Н., Иванов А.В., Галёва Н.А., Сеневератне Д.Б.Ч.* // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 8. С. 814.
45. *Nesterenko P.N., Ivanov A.V.* // J. Chromatogr. A. 1994. V. 671. P. 95.
46. *Nesterenko P.N., Ivanov A.V.* // Mendeleev Commun. 1994. № 5. P. 174.
47. *Nesterenko E., Nesterenko P., Paull B. et al.* // Microchem. J. 2013. V. 111. P. 8.
48. *Nesterenko P.N., Jones P.* // J. Chromatogr. A. 1997. V. 770. № 1–2. P. 129.
49. *Li Y., Paull B., Muller M.N., Nesterenko P.N.* // Analytical Methods. 2015. V. 7. № 2. P. 416.
50. *Li Y., Muller M.N., Paull B., Nesterenko P.N.* // Chemical Geology. 2016. V. 437. P. 1.
51. *McGillicuddy N., Nesterenko E.P., Jones P. et al.* // Anal. Methods. 2013. V. 5. № 11. P. 2666.
52. *Иванов В.М., Горбунова Г.Н., Кудрявцев Г.В. и др.* // Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. № 3. С. 504.
53. *Kudryavtsev G.V., Miltchenko D.V., Yagov V.V., Lopatkin A.A.* // J. Colloid. Int. Sci. 1990. V. 140. № 1. P. 114.
54. *Борягина И.В., Волчкова Е.В., Буслаева Т.М. и др.* // Цветные металлы. 2012. № 5. С. 59.
55. *Иванов В.М., Яцимирская Н.Т., Щадрина А.И.* // Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40. № 12. С. 2226.
56. *Фадеева В.И., Тихомирова Т.И., Смирнова Н.С., Лоскутова И.М.* // Журн. аналит. химии. 1987. Т. 42. № 8. С. 1436.
57. *Фадеева В.И., Смирнова Н.С., Лоскутова И.М. и др.* // Вест. Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 1987. Т. 28. № 3. С. 271.
58. *Тихомирова Т.И., Лоскутова И.М., Фадеева В.И. и др.* // Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. № 9. С. 1630.
59. *Волчкова Е.В., Борягина И.В., Буслаева Т.М. и др.* // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. № 3. С. 12.
60. *Вертинская Т.Э., Тихомирова Т.И., Фадеева В.И., Кудрявцев Г.В.* // Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. № 11. С. 2042.
61. *Рудомёткина Т.Ф., Иванов В.М., Кудрявцев Г.В., Лисичкин Г.В.* // Журн. аналит. химии. 1982. Т. 37. № 12. С. 2207.
62. *Рудомёткина Т.Ф., Чертенко Е.П., Иванов В.М. и др.* // Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40. № 2. С. 292.
63. *Шаповалова Е.Н., Большова Т.А., Тихомирова Т.И.* // Вест. Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 1997. Т. 38. № 6. С. 399.
64. *Кудрявцев Г.В., Мильченко Д.В., Бернадюк С.З. и др.* // Теорет. и эксперим. химия. 1987. Т. 23. № 6. С. 711.
65. *Мильченко Д.В., Кудрявцев Г.В., Пономарёв Д.В., Лисичкин Г.В.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 10. С. 2823.
66. *Симонова Л.Н., Кудрявцев Г.В., Брускина И.М., Исправникова В.В.* // Журн. аналит. химии. 1987. Т. 42. № 6. С. 1047.
67. *Симонова Л.Н., Брускина И.М., Исправникова В.В.* // Вест. Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 1987. Т. 28. № 6. С. 568.

EDN: SQHSYP
КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ, 2022, том 48, № 10, с. 625–631

УДК 543.062

К 90-летию академика Ю.А. Золотова

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩЕГО ИМПРЕГНИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОВ МЕТОДОМ ОПТИЧЕСКОЙ МИКРОМЕТРИИ

© 2022 г.
И. С. Щемелев[1, *], М. А. Смирнова[1], А. В. Иванов[1, 2], Н. Б. Ферапонтов[1]

[1]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

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

**e-mail: shchemelev_93@mail.ru*

Поступила в редакцию 19.04.2022 г.
После доработки 21.04.2022 г.
Принята к публикации 22.04.2022 г.

Показана возможность определения концентрации водорастворимых углеводов методом оптической микрометрии с помощью гранул поливинилового спирта (ПВС), импрегнированного тетраборатом натрия. Изучено влияние кислотности на величину аналитического сигнала. Для определения концентрации глюкозы в присутствии сахарозы оптимальный диапазон pH составляет 8.5–10.0. Установлено, что для достижения равновесного объема чувствительной полимерной гранулы требуется около 30 мин, причем изменение объема является обратимым. Построен градуировочный график для определения концентрации глюкозы в диапазоне от 0 до 40 ммоль/дм^3. Показано, что импрегнирование гранулы ПВС тетраборатом натрия приводит к снижению предела обнаружения до 6.9 ммоль/дм^3 и повышению селективности, которую можно варьировать путем изменения pH раствора.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, метод оптической микрометрии, определение глюкозы, эфирные хелаты, лигандообмен

DOI: 10.31857/S0132344X22100061

Одной из важных задач современной аналитической химии является разработка внелабораторных способов определения углеводов в пищевых продуктах, а также в целях клинической диагностики. К настоящему времени для решения этой задачи уже разработаны различные типы сенсоров и тест-систем, позволяющие быстро и надежно проводить определение концентрации глюкозы, сахарозы, фруктозы и других сахаров без сложной пробоподготовки. К ним относятся амперометрические [1–4], оптические [5–7], термометрические [8] и прочие аналитические системы, принцип действия которых в подавляющем большинстве основан на ферментном расщеплении углеводов с последующим аналитическим откликом на продукты данных реакций. С их помощью возможно определение концентраций углеводов на уровне ~1 ммоль/дм^3 и ниже с относительным стандартным отклонением до 10%. Основным ограничением данного подхода является низкая устойчивость ферментов, что приводит к короткому сроку службы сенсоров, а также их высокая стоимость.

Другой подход к решению данной проблемы основан на применении сенсорных материалов на основе полимеров с ковалентно иммобилизованной на них фенилборной кислотой. В большинстве случаев подобные исследования проводили на фотонно-кристаллических [9–11] и голографических [12–14] сенсорах, принцип действия которых основан на изменении Брэгговской дифракции света в оптическом диапазоне длин волн. При нанесении аналита на фотонно-кристаллическую структуру или ее аналог (например, голографический сенсор) происходит изменение степени набухания чувствительного элемента, что приводит к изменению периода структуры фотонного кристалла и эффективного показателя преломления, вследствие чего происходит сдвиг максимума в спектре отражения [14–16]. Однако стоимость таких материалов для определения глюкозы повыша-

ется вследствие модификации полимеров дорогостоящими производными фенилборной кислоты.

Альтернативным способом определения концентрации растворенных веществ служит метод оптической микрометрии (**ОМ**), позволяющий напрямую определять степень набухания полимеров и служащий инструментом для физико-химического исследования процессов, приводящих к изменению данной величины при замене чистого растворителя на раствор пробы. Здесь в качестве чувствительного элемента используются сферические гранулы из гидрофильных полимеров, объем которых изменяется при изменении состава раствора, в котором они находятся. Измерение объема гранул осуществляется с помощью обработки фотографий, получаемых с помощью оптического микроскопа, снабженного цифровой видеокамерой. Благодаря возможностям специального пакета программ для получения аналитического сигнала, определение концентрации растворенного вещества методом ОМ возможно как по измерению объема гранул, выдержанных в растворе пробы до состояния равновесия [17, 18], так и по 3D-кинетическим поверхностям с помощью кинетических коэффициентов, получаемых при обработке экспериментальных данных кинетической гетерофазной моделью строения полимерных гелей и составляющих базу данных прибора [19–21]. К настоящему времени проведены исследования возможности определения концентрации растворенных углеводов данным методом [22–24]. Показано, что равновесная степень набухания полимера в растворах слабо отличалась от равновесной степени набухания в воде, а для установления равновесия требовалось от 2 до 5 ч. Все это делало невозможным анализ растворов, содержащих углеводы, по равновесным данным, поэтому были построены кинетические поверхности, обладающие характерным минимумом на начальном участке [23]. Тем не менее отсутствие селективности исследованных полимеров к растворимым в воде сахарам делало этот подход возможным только для анализа индивидуальных модельных растворов и существенно ограничивало его применение для анализа реальных объектов даже при определении суммарного содержания углеводов.

Для устранения данного недостатка возможно применение полимеров, импрегнированных или поверхностно модифицированных борной кислотой или ее солями благодаря комплексообразованию последних с 1,2- или 1,3-диолами. Подобный подход был успешно применен на фотонно-кристаллическом массиве с чувствительным слоем из поливинилового спирта [25], а также в варианте тонкослойной хроматографии на пластинках, покрытых SiO_2 [26]. В настоящей работе данный подход был предложен для определения концентрации растворимых углеводов методом ОМ с целью повышения чувствительности и селективности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие реактивы: поливиниловый спирт (**ПВС**) марки 18/11, эпихлоргидрин, сахароза (ч. д. а.), D-глюкоза (ч.), NaOH, $Na_2B_4O_7$ 10-водный (ч. д. а.), NaCl (ч. д. а.), KCl (ч.), $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ (ч.), KH_2PO_4 (ч.)

Для изучения степени набухания полимерных гранул использовали установку, состоящую из 48-луночного планшета для биохимических исследований или ячейки и оптического микроскопа, снабженного источником света и цифровой видеокамерой, подключенной к персональному компьютеру, снабженному пакетом программ для получения и обработки фотоизображений [27].

Методика приготовления фоновых растворов. В химический стакан емкостью 300 см^3 помещали 4.0 г NaCl, 0.1 г KCl, 1.80 г Na_2HPO_4, 0.12 г KH_2PO_4 и 9.53 г $Na_2B_4O_7$. Соли растворяли в воде при нагревании, затем охлаждали до комнатной температуры и доводили до требуемого значения pH добавлением концентрированных растворов HCl или NaOH, контролируя кислотность с помощью pH-метра. Затем количественно переносили в мерную колбу емкостью 500.0 см^3, доводили до метки дистиллированной водой, перемешивали. Полученные растворы содержали 0.05 моль тетрабората натрия в 1 дм^3. В дальнейшем эти растворы использовали для приготовления растворов, содержащих глюкозу и сахарозу.

Методика получения сферических гранул поливинилового спирта. Получение гранул ПВС-20 проводили в соответствии с методикой, разработанной на основе работ [28, 29]. Навеску ПВС заливали 100 см^3 дистиллированной воды, нагревали до температуры 90–100°C, добиваясь полного растворения полимера и удаления пузырьков воздуха. Затем при непрерывном перемешивании приливали раствор гидроксида натрия (10 г в 20 см^3 воды) в течение 30 мин. Полученный раствор охлаждали до температуры 30–40°C, приливали 20 см^3 эпихлоргидрина, интенсивно перемешивали и переносили в вазелиновое масло, нагретое до 70°C и выдерживали при этой температуре при непрерывном перемешивании в течение 3 ч. Полученные гранулы отделяли от масла, затем промывали несколько раз ацетоном (для удаления остатков масла) и дистиллированной водой.

Методика изучения влияния кислотности на степень набухания гранул. Гранулы ПВС-20, очищенные от загрязняющих веществ, перемещали из воды в фоновые растворы с разным значением pH (от 7.5 до 10.5 с шагом по 0.5 ед.) и выдерживали в эксикаторе, на дне которого находится такой же

фоновый раствор, с плотно закрытой крышкой, до состояния равновесия в течение 1 ч. Затем раствор сливали и заливали свежий (такая процедура необходима для поддержания постоянства концентраций компонентов фонового раствора в течение эксперимента).

Гранулы, приведенные таким образом в состояние равновесия с фоновыми растворами, помещали в ячейки планшета, заполненные этим же раствором, фотографировали с помощью цифровой камеры и определяли их объем – V_0. Затем сливали фоновые растворы из ячеек и заменяли их на растворы углеводов с концентрацией 40 ммоль/дм^3 (по 5 гранул на каждый раствор), приготовленные на соответствующих фоновых растворах. Планшеты с гранулами помещали в соответствующие эксикаторы, выдерживали в течение 1 ч до состояния равновесия и снова фотографировали. На основании данных фотографирования вычисляли значение V/V_0. По полученным результатам строили зависимость относительного объема гранул от pH раствора для каждого исследуемого углевода.

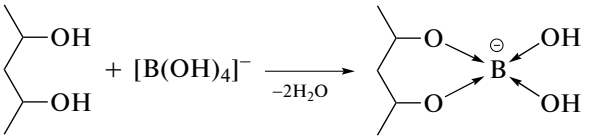
Методика изучения кинетики набухания гранул в растворах углеводов. Изучение кинетики набухания гранул ПВС-20 проводили по методике, описанной в [19, 20]. Гранулу ПВС-20, приведенную в равновесие с фоновым раствором при определенном значении pH помещали в измерительную ячейку и фотографировали 5 раз. По полученным фотографиям определяли значение V_0. Затем в ячейке меняли фоновый раствор на раствор углевода с определенной концентрацией и тотчас же начинали фотосъемку гранулы в ячейке с частотой 1 кадр/с. По истечении 5 мин частоту съемки меняли на 1 кадр в 10 с. Время эксперимента составляло ~1 ч. Последующую обработку фотоизображений проводили тем же самым способом, как и при определении V_0. По полученным данным строили кинетические кривые в координатах V/V_0–$f(t)$ для растворов с разными концентрациями углеводов для оценки времени, необходимого для установления равновесия.

Гранулы ПВС-20, очищенные от загрязняющих веществ, перемещали из воды в фоновый раствор с оптимальным для этого углевода значением pH и выдерживали в эксикаторе, на дне которого находился такой же фоновый раствор, с плотно закрытой крышкой до состояния равновесия в течение 1 ч. Затем раствор сливали и заливали свежий (такая процедура необходима для поддержания постоянства концентраций компонентов фонового раствора в течение эксперимента).

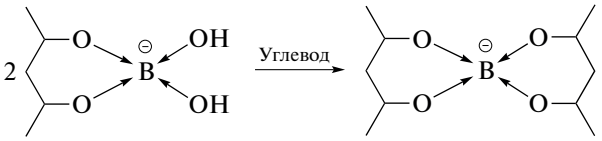
Гранулы, приведенные таким образом в состояние равновесия с фоновым раствором, помещали в ячейки планшета, заполненные этим же раствором, фотографировали и определяли их объем – V_0. Затем сливали фоновый раствор из ячеек и заменяли его на растворы углевода с концентрациями 2, 4, 6, 10 и 20 ммоль/дм^3 (по 5 гранул на каждый раствор). Планшет с гранулами помещали в эксикатор, на дне которого находился фоновый раствор, выдерживали в течение 1 ч до состояния равновесия и снова фотографировали. На основании данных фотографирования вычисляли значение V/V_0. По усредненным результатам полученных данных строили градуировочные графики, с помощью которых возможно определение концентрации углеводов в анализируемых растворах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие поливинилового спирта с тетраборатом натрия. Известно [30, 31], что борная кислота и ее производные способны к обратимому взаимодействию с 1,2- и 1,3-диолами с образованием хелатных эфиров. Такое название они получили потому, что содержат в своем составе 5- или 6-членные циклы (хелаты) с атомом бора в качестве центрального атома и многоатомные спирты в качестве лигандов. В частности, при обработке поливинилового спирта избытком тетрабората натрия в слабощелочной среде протекает следующая реакция:



При взаимодействии обработанного таким образом ПВС со слабощелочным раствором, содержащим водорастворимый углевод, возможен следующий процесс:



В ходе него происходит образование дополнительных сшивок в полимерной сетке, что приводит к уменьшению степени набухания полимерного геля. При увеличении концентрации углеводов возможна дальнейшая десорбция борсодержащих групп с поверхности ПВС, что приводит к его полной регенерации [22].

На таком же принципе основан отклик и полимеров, ковалентно модифицированных фенилборной кислотой или ее производными. Основное отличие заключается в том, что при этом определяемые в растворе углеводы непосредственно связываются с функциональными группами полимера, т.е. происходит их хемосорбция [9]. Однако, как было отмечено ранее, стоимость фенилборной кислоты и ее производных достаточно высока, а модифицирование известных полимеров данным классом органических реагентов иногда протекает в несколько стадий, каждая

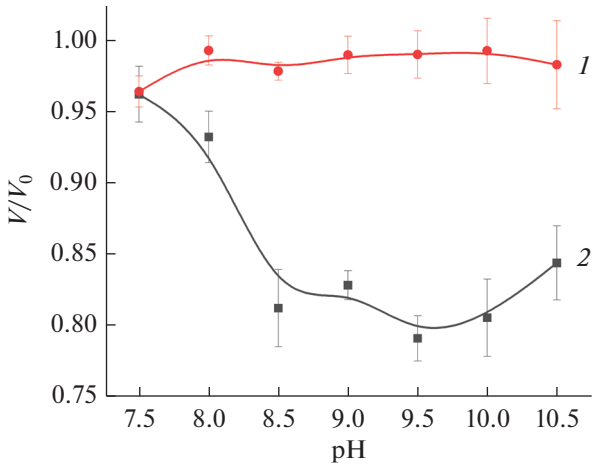


Рис. 1. Зависимость относительного объема гранул ПВС-20 в растворах сахарозы (*1*) и глюкозы (*2*) от кислотности среды: фосфатный буферный раствор, $C_{углеводов}$ = 0.04 моль/дм^3, $C_{Na_2B_4O_7}$ = 0.05 моль/дм^3.

из которых сопряжена с необходимостью удаления избытков участников реакций [32], что приводит к еще большему увеличению стоимости получаемых чувствительных элементов. Применение полиспиртов, импрегнированных борной кислотой или ее солями, являющимися более доступными и дешевыми реагентами, а также простота стадии импрегнирования делают возможным использование предлагаемой методики определения углеводов практически во всех лабораториях и передвижных станциях, занимающихся внелабораторным анализом.

Влияние кислотности на степень набухания ПВС-20 в растворах углеводов. Как и в любом случае при комплексообразовании с участием лиганда, представляющего собой слабую кислоту, существенное влияние на образование эфирных хелатов будет оказывать влияние кислотности раствора. Нами была получена зависимость равновесного объема гранул поливинилового спирта от pH фосфатного буферного раствора, содержащего глюкозу и сахарозу с концентрацией 40 ммоль/дм^3 в присутствии 0.05 моль/дм^3 $Na_2B_4O_7$ (рис. 1). Из графика видно, что объем гранул, выдерживаемых в растворах глюкозы, уменьшается с увеличением значения pH от 7.5 до 8.5 и остается приблизительно постоянным в диапазоне от 8.5 до 10.0. Этот эффект может быть связан с увеличением доли депротонированных спиртовых групп глюкозы и, как следствие, более легким лигандообменным процессом. При значениях pH раствора больше 10.0 более благоприятным оказывается образование комплекса бора с ПВС вследствие увеличения доли депротонированных гидроксильных групп полимера, что приводит к обратному увеличению объема гранул. Следует отметить, что в диапазоне pH от 8.0 до 10.5 не наблюдается отклика на сахарозу. Это может быть связано со слабой способностью сахарозы к образованию комплексов с бором вследствие отсутствия в молекуле углевода *цис*-диольных фрагментов. Для дальнейшего изучения поведения гранул ПВС в растворах глюкозы было выбрано значение pH буферного раствора 8.5.

Кинетика набухания ПВС-20 в растворах глюкозы. При определении концентрации растворенных веществ с помощью чувствительных полимеров возникает необходимость их выдерживания в растворе пробы до состояния равновесия. Зачастую при этом возникает проигрыш в экспрессности проведения анализа, поскольку для ряда полимеров время достижения равновесной степени набухания составляет более 30 мин, а в ряде случаев и несколько часов. В связи с этим в аналитических целях предлагается использование данных о кинетике изменения объема полимерных гелей.

В настоящей работе была изучена кинетика набухания гранул ПВС-20 при их перемещении из фонового раствора в раствор, содержащий глюкозу. На рис. 2 представлены полученные кинетические кривые. Зависимости имеют вид убывающих кривых с выходом на равновесие, что подтверждает факт образования дополнительных поперечных сшивок в гранулах через атом бора. Таким образом, скорость сжатия гранул определяется скоростью десорбции бора с поверхности ПВС (с точки зрения квазигомогенной модели строения полимерных гелей). Это означает, что в рамках классической кинетической гетерофазной модели строения полимерных гелей [20] кривые не могут быть описаны, поскольку последняя не учитывает хемосорбцию или хемодесорбцию растворенных в воде веществ. Отметим, что на кривой, соответствующей концентрации глюкозы 1 ммоль/дм^3, это незаметно, поскольку данная концентрация находится ниже предела обнаружения глюкозы. Видно, что для достижения равновесной степени набухания гранул требуется около 30 мин, что существенно меньше по сравнению с немодифицированным ПВС. Вероятно, что замена ПВС на матрицу, которая образует менее устойчивые комплексы с бором позволят еще больше снизить этот показатель.

Одним из важных факторов использования гранул в качестве чувствительных элементов является обратимость их набухания при перенесении из растворителя в раствор и обратно. Кинетические кривые прямого и обратного экспериментов представлены на рис. 3, из которых видно, что система ПВС-20–тетраборат обратима. Это особенно важно для создания сенсорных устройств, основанных на взаимодействии ПВС–тетраборат, для многократного использования, что дает исследователю возможность проводить измерения в условиях повторяемости.

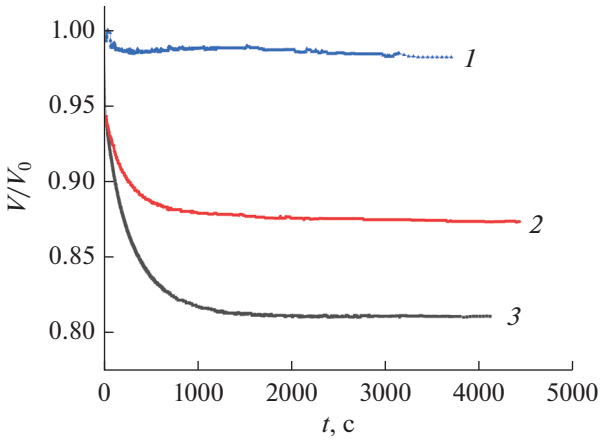


Рис. 2. Кинетические кривые изменения объема гранул ПВС при их перемещении из фонового раствора в растворы глюкозы. $C_{глюкозы}$ = 1 (*1*), 8 (*2*) и 40 ммоль/дм^3 (*3*).

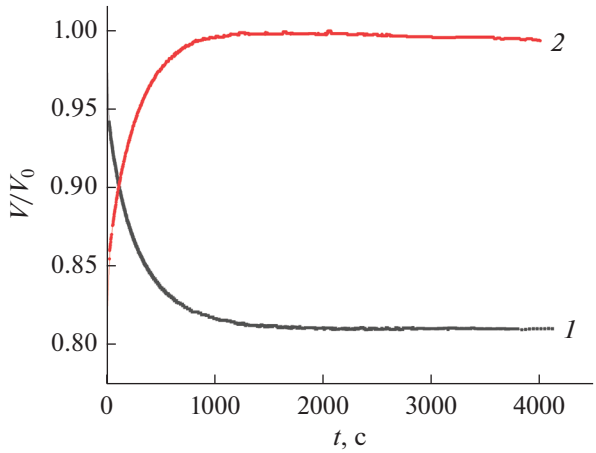


Рис. 3. Кинетические кривые, полученные в ходе прямого (*1*) и обратного (*2*) экспериментов, $C_{глюкозы}$ = 40 ммоль/дм^3.

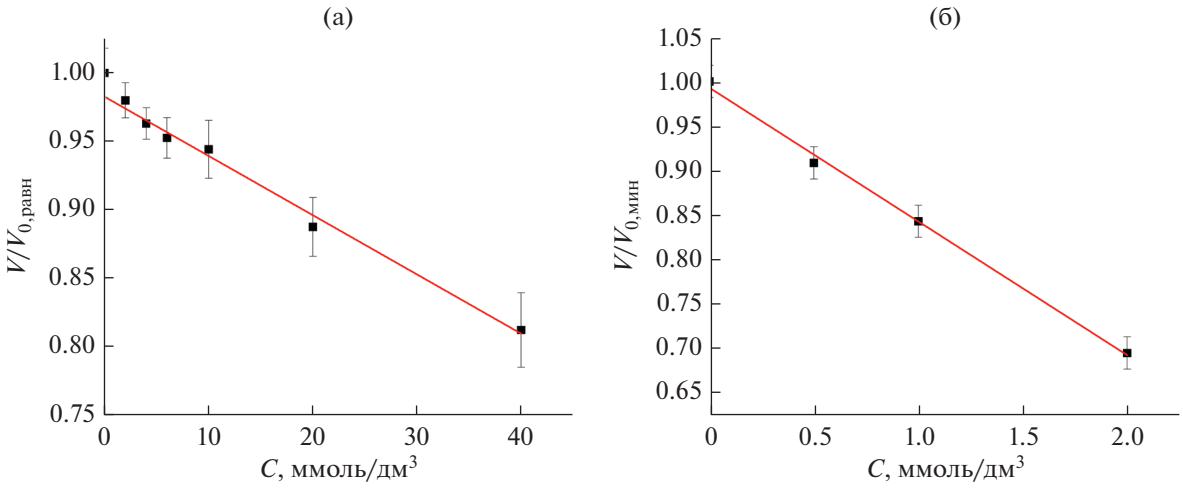


Рис. 4. Зависимость относительного объема гранул ПВС-20 от концентрации глюкозы: фосфатный буферный раствор, pH 8.5, $C_{Na_2B_4O_7}$ = 0.05 моль/дм^3 (а), водные растворы глюкозы (б).

Еще одним полезным применением кинетики набухания полимерных гелей при анализе реальных объектов является возможность определения нескольких аналитов при совместном присутствии [18]. В этом случае кинетические кривые рассматриваются как многомерные данные, а применение математических алгоритмов, таких как множественная линейная регрессия, регрессия на главных компонентах и дробный метод наименьших квадратов, может позволить решать задачи подобного плана.

Градуировочный график для определения глюкозы и оценка предела ее обнаружения. Для количественного определения глюкозы и оценки предела ее обнаружения был построен градуировочный график (рис. 4а), представляющий собой зависимость равновесного относительного объема гранул ПВС от концентрации глюкозы в присутствии 0.05 моль/дм^3 $Na_2B_4O_7$ при значении pH 8.5 в диапазоне концентраций глюкозы от 0 до 40 ммоль/дм^3. По ранее полученным данным [20] был построен график зависимости глубины минимума на кинетических кривых от концентрации глюкозы в водном растворе в диапазоне от 0 до 2 моль/дм^3 (рис. 4б).

Оба графика, представленных на рис. 4, видно, что в выбранных диапазонах концентраций они представляют собой линейную зависимость величины аналитического сигнала от концентраций. Установлено, что в присутствии тетрабората натрия в растворе предел обнаружения глюкозы составляет 6.9 ммоль/дм^3, в то время как в его отсутствие –

0.2 моль/дм^3. Иными словами, чувствительность определения глюкозы за счет применения реакции комплексообразования ПВС с бором в слабощелочной среде возрастает практически в 30 раз, что дает возможность проводить анализы в таком диапазоне концентраций, в котором активность воды фонового раствора и раствора пробы практически одинакова, вследствие чего полимер не будет реагировать на другие растворенные в воде вещества, а это означает высокую селективность к углеводам. Кроме того, немодифицированный ПВС откликается как на глюкозу, так и на сахарозу, причем чувствительность к сахарозе вдвое выше, чем к глюкозе, в то время как при использовании модифицированного тетраборатом ПВС возможно достижение селективности к одному углеводу путем варьирования pH раствора, что было показано ранее. Следовательно, использование реакции комплексообразования бора с ПВС с последующим обменом лигандов приводит к значительному повышению чувствительности полимера к углеводам, селективности и дает возможность проводить определение по равновесным данным в пищевых продуктах, содержащих глюкозу в соответственном диапазоне концентраций, таких как мед, фрукты, овощи, а также в витаминных комплексах и лекарственных сиропах для детей.

Таким образом, исследована возможность применения поливинилового спирта, импегнированного раствором тетрабората натрия, для определения концентрации растворимых в воде углеводов (глюкозы и сахарозы). Данный материал продемонстрировал высокую селективность при определении концентрации глюкозы в слабощелочной среде в присутствии сахарозы, а также чувствительность, достаточную для анализа пищевых продуктов, таких как мед, овощи, фрукты, кондитерские изделия и пр. Селективность достигается путем варьирования pH раствора в диапазоне от 8.5 до 10.0. В дальнейшем планируется изучение набухания гранул ПВС с образованными на его поверхности комплексными соединениями с бором в растворах других углеводов. Основным ограничением метода оптической микрометрии является широкий доверительный интервал для измеренного аналитического сигнала, что может быть связано с неоднородностью распределения сшивающего реагента внутри гранул одной партии или их неидеальной сферичности. Наиболее вероятной областью применения данного полимера будет создание фотонно-кристаллических и голографических сенсоров на его основе и разработка подходов к анализу пищевых продуктов с их использованием.

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Часть работы выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Karpova E.V., Shcherbacheva E.V., Galushin A.A. et al.* // Anal. Chem. 2019. V. 91. № 7. P. 3778.
2. *Zhuang N., Ma J., Yang L.* // Microchem. J. 2021. V. 164. Art. 106075.
3. *Conzuelo F., Gamella M., Campuzano S. et al.* // J. Agric. Food Chem. 2010. V. 58. № 12. P. 7141.
4. *Antiochia R., Vinci G., Gorton L.* // Food Chem. 2013. V. 40. № 4. P. 742.
5. *Adeniyi O., Sicwetsha S., Mashazi Ph.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. № 2. P. 1973.
6. *Zhou C., Shi Ya., Ding X. et al.* // Anal. Chem. 2013. V. 85. № 2. P. 1171.
7. *Aksorn J., Teepoo S.* // Talanta. 2020. V. 207. Art 120302.
8. *Tao Yi., Luo F., Lin Yi. et al.* // Talanta. 2021. V. 230. Art 122364.
9. *Chen Ch., Dong Zh.-Q., Shen J.-H. et al.* // ACS Omega. 2018. V. 3. P. 3211.
10. *Lan Yu., Xue M., Qiu L., Meng Z.* // Chem. Select. 2019. V. 4. № 21. P. 6547.
11. *Yan Z., Xue M., He Q. et al.* // Anal. Bioanal. Chem. 2016. V. 408. № 29. P. 8317.
12. *Moghaddam G.K., Margerison H., Suzuki J. et al.* // Sens. Actuators. B. 2018. V. 267. P. 1.
13. *Крайский А.В., Постников В.А., Султанов Т.Т., Хамидулин А.В.* // Квант. электроника. 2010. Т. 40. № 2. С. 178.
14. *Postnikov V.A., Kraiskii A.V., Sergienko V.I.* // Holography – Basic Principles and Contemporary Applications. London: IntechOpen, 2013. P. 111.
15. *Chen C., Zhu Y., Bao H. et al.* // Soft Matter. 2011. V. 7. P. 915.
16. *Jiang H., Zhu Y., Chen C. et al.* // New J. Chem. 2012. V. 36. № 4. P. 1051.
17. *Ковалева С.С., Ферапонтов Н.Б.* // Сорбц. хромат. процессы. 2007. Т. 7. № 7. С. 883.
18. *Бабаян И.И., Токмачев М.Г., Иванов А.В., Ферапонтов Н.Б.* // Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74. № 8. С. 634 (*Babayan I.I., Tokmachev M.G., Ivanov A.V., Ferapontov N.B.* // J. Anal. Chem. 2019. V. 74. № 8. P. 834).
https://doi.org/10.1134/S0044450219080036
19. *Гагарин А.Н., Ферапонтов Н.Б., Токмачев М.Г.* // Коллоидн. журн. 2017. Т. 79. № 6. С. 705 (*Gagarin A.N., Ferapontov N.B., Tokmachev M.G.* // Colloid J. 2017. V. 79. № 6. P. 740).
https://doi.org/10.1134/S1061933X17060096
20. *Токмачев М.Г., Ферапонтов Н.Б., Тробов Х.Т., Гавлина О.Т.* // Учен. зап. физ. фак-та Моск. ун-та. 2018. № 5. 1850303.
21. *Тиханова О.А., Гагарин А.Н., Токмачев М.Г. et al.* // Сорбц. хромат. процесы. 2021. Т. 21. № 6. С. 860.

22. *Ivanov A.V., Smirnova M.A., Tikhanova O.A. et al.* // Theor. Found. Chem. Technol. 2021. V. 55. № 5. P. 1009.
23. *Щемелев И.С., Ферапонтов Н.Б., Иванов А.В.* // Науч. вестн. СамГУ. 2021. № 3(127). С. 14.
24. *Щемелев И.С., Староверова А.В., Иванов А.В., Ферапонтов Н.Б.* // Сорбц. хромат. процессы. 2021. Т. 21. № 6. С. 841.
25. *Cui Q., Muscatello M.M.V., Asher S.A.* // Analyst. 2009. V. 134. № 5. P. 875.
26. *Panahi H.A., Moniri E., Izadi A. et al.* // J. Appl. Chem. Res. 2009. V. 9. P. 52.
27. *Ферапонтов Н.Б., Ковалева С.С., Рубин Ф.Ф.* // Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62. № 10. С. 1028 (*Ferapontov N.B., Kovaleva S.S., Rubin F.F.* // J. Anal. Chem. 2007. V. 62. № 10. P. 924). https://doi.org/10.1134/S1061934807100048
28. *Ямсков И.А., Буданов М.В., Даванков В.А.* // Биоорган. химия. 1979. Т. 5. № 11. С. 1728.
29. *Груздева А.Н., Горшков В.И., Гагарин А.Н., Ферапонтов Н.Б.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 7. С. 1305 (*Gruzdeva A.N., Gorshkov V.I., Gagarin A.N., Ferapontov N.B.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2005. V. 79. № 7. P. 1150).
30. *van Duin M., Peters J.A., Kieboom A.P.G., van Bekkum H.* // Tetrahedron. 1984. V. 40. № 15. P. 2901.
31. *van Duin M., Peters J.A., Kieboom A.P.G., van Bekkum H.* // Tetrahedron. 1985. V. 41. № 16. P. 3411.
32. *Wu Zh., Zhang Sh., Zhang X. et al.* // J. Pharm. Sci. 2011. V. 100. № 6. P. 2278.

EDN: WHERUS
КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ, 2022, том 48, № 10, с. 632–644

УДК 544.144;546.287;548.31

К 90-летию академика Ю.А. Золотова

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА *бис*-КАТЕХОЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ФЕНИЛКРЕМНИЯ(IV)[1]

© 2022 г. Е. П. Крамарова[1], В. В. Негребецкий[1], А. Д. Володин[2], П. А. Буйкин[2, 3], А. В. Лалов[4], Р. А. Новиков[4], Т. М. Алиев[2], А. А. Корлюков[1, 2], А. В. Вологжанина[2, *]

[1]*Российский национальный медицинский университет им. Н.И. Пирогова, Москва, Россия*
[2]*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия*
[3]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
[4]*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*
**e-mail: vologzhanina@mail.ru*

Поступила в редакцию 10.02.2022 г.
После доработки 10.03.2022 г.
Принята к публикации 15.03.2022 г.

Взаимодействием триметоксифенилсилана с двумя эквивалентами пирокатехина или его производных, содержащих акцепторные заместители при фенильном кольце, в присутствии дициклогексиламина синтезирован ряд *бис*-катехолатных анионных комплексов фенилкремния(IV) с анионами ($(Cat^1)^-$ = катехолат, $(Cat^2)^-$ = 3,4,5,6-тетрабромокатехолат, $(Cat^3)^-$ = 4-цианокатехолат, $(Cat^4)^-$ = = 4-нитрокатехолат, $(Cat^5)^-$ = 3-фторокатехолат, $(Cat^6)^-$ = 4,5-дибромокатехолат). Полученные комплексы охарактеризованы методами спектроскопии ИК и ЯМР ^1H, ^{13}C и ^{29}Si, вольтамперометрии и ЭПР. Гетеролигандные анионные комплексы фенилкремния(IV) кристаллизуются из растворов в виде солей $(Chex_2NH_2)[PhSi(Cat^1)_2]$ (I), $(Chex_2NH_2)[PhSi(Cat^2)_2] \cdot 0.5C_6H_{14}$ (II), $(Chex_2NH_2)[PhSi(Cat^3)_2] \cdot 2C_6H_6$ (III), $(Chex_2NH_2)[PhSi(Cat^4)_2] \cdot H_2O$ (IV), $(Chex_2NH_2)[PhSi(Cat^5)_2]$ (V) и $(Chex_2NH_2)[PhSi(Cat^6)_2]$ (VI) ($Chex_2NH_2^+$ = дициклогексиламмоний), состав и строение которых подтверждены рентгенодифракционными данными (CCDC № 2150293–2150297 для I–V соответственно). Эффект заместителя при фенильном кольце на электронное строение аниона изучен с помощью квантовохимических расчетов методом PBE0/6-311G(d,p) с учетом неспецифической сольватации (модель PCM). Измерены потенциалы окисления II–VI, для II зарегистрировано образование радикалов при электрохимическом окислении и восстановлении.

Ключевые слова: гиперкоординированный кремний, катехолат-анион, квантовохимические расчеты, кристаллическая структура

DOI: 10.31857/S0132344X2209002X

Комплексы кремния с производными пирокатехина – одни из самых многочисленных типов соединений, где атом кремния имеет координационное число пять или шесть. Как правило, такие комплексы являются анионами и кристаллизуются в виде солей с органическими катионами или катионами щелочных металлов. *Бис*-катехолаты алкил- и арилкремния(IV) недавно привлекли внимание исследователей как источники алкильных- и арильных радикалов в фотокатализируемых реакциях кросс-сочетания [1–8]. При этом в большинстве случаев в качестве прекурсора использовался *бис*-катехолат алкилкремния; свойства *бис*катехолатов арилкремния изучались лишь в [1, 8]. Данные об изучении эффекта заместителя на электрохимические и каталитические свойства соединений ограничены публикацией [8]. Авторам этой работы удалось установить, что для ряда замещенных *бис*-катехолатов фенилкремния, содержащих в фенильном кольце катехолат-аниона различные электронодонорные и электроноацепторные фрагменты, наилучшие результаты в отщеплении фенильного радикала продемонстрировал комплекс с 4-цианокатехолат-анионом.

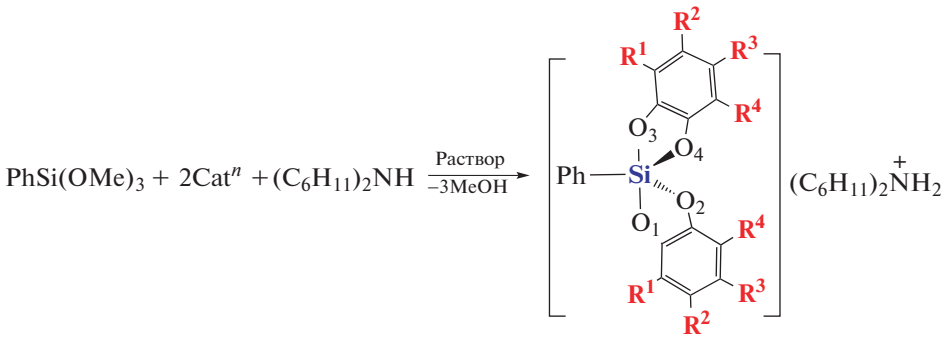
[1] Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0132344X2209002X для авторизованных пользователей.

В настоящей работе получен ряд дициклогексиламмониевых солей *бис*-катехолатов фенилкремния, изучена их кристаллическая структура и электрохимические свойства, с помощью квантовохимических расчетов оценены величины вертикального и адиабатического потенциалов ионизации, рассмотрены особенности электронного строения изолированных анионов и соответствующих окисленных форм (нейтральных дублетных радикальных семихинон-катехолатных комплексов).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерческие (Sigma Aldrich) производные пирокатехина, дициклогексиламин, C_6H_6 и C_6H_{14} (ч. д. а) без предварительной очистки. ИК-спектры записывали с использованием KBr на спектрометре Bruker Tensor-27. Спектры ЯМР (^{1}H, 400 МГц; ^{13}C, 75 МГц) регистрировали на приборе Bruker Avance II в CD_3CN, DMSO-d_6 или $CDCl_3$ с использованием Me_4Si в качестве внешнего стандарта. Температуры плавления определяли с использованием Stuart SMP10.

Синтез дициклогексиламмониевых солей (схема 1) проводили взаимодействием триметоксифенилсилана с пирокатехином (**Cat^1**) и его производными (**Cat^n**; n = 2–6 для 3,4,5,6-тетрабромпирокатехина, 4-цианопирокатехина, 4-нитропирокатехина, 3-фторпирокатехина, 4,5-дибромпирокатехина соответственно) в присутствии дициклогексиламина при температурах кипения соответствующих растворителей (ксилол или ацетонитрил).



I: $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = H$
II: $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = Br$
III: $R^1 = R^2 = R^4 = H$; $R^3 = CN$
IV: $R^1 = R^2 = R^4 = H$; $R^3 = NO_2$
V: $R^2 = R^3 = R^4 = H$; $R^1 = F$
VI: $R^1 = R^4 = H$; $R^2 = R^3 = Br$

Схема 1.

Синтез *бис*(фенил-1,2-диолато-O,O')фенилсиликата(IV) дициклогексиламмония, $(Chex_2NH_2)$-[PhSi(Cat^1)$_2$] (I). Смесь 3.96 г (0.02 моль) триметоксифенилсилана, 4.4 г (0.04 моль) пирокатехина и 3.62 г (0.02 моль) дициклогексиламина в 10 мл ксилола кипятили 30 мин. На следующий день реакционную смесь выливали в 70 мл гексана. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывали. Выход I 6.2 г (62%). $T_{пл}$ = 272–275°C. Кристаллы, пригодные для РСА, выращивали из CH_3CN.

ИК-спектр (ν, см$^{-1}$): 1599 сл (Ph), 1483 с, 1460 сл (NH_2^+), 1236 с (PhO). ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6; δ, м.д.): 1.0–1.5 (м., 12H), 1.50–2.00 (м., 8H), 2.00 (м., 2H), 6.50–7.54 (м., 12H). ЯМР ^{13}C (ДМСО-d_6; δ, м.д.): 24.55, 25.53, 30.54, 52.61, 109.14, 110.26, 115.47, 116.12, 117.96, 119.71, 127.23, 128.28, 133.82, 135.23, 142.28, 145.76, 150.85. ЯМР ^{29}Si (ДМСО-d_6; δ, м.д.): –87.55.

Синтез *бис*(3,4,5,6-тетрабромофенил-1,2-диолато-O,O')фенилсиликата(IV) дициклогексиламмония *н*-гексан гемисольвата, $(Chex_2NH_2)$-[PhSi(Cat^2)$_2$] · 0.5C_6H_{14} (II). Смесь 0.198 г (0.001 моль) триметоксифенилсилана, 0.83 г (0.002 моль) 3,4,5,6-тетрабромпирокатехина, 0.18 г (0.001 моль) дициклогексиламина в 5 мл ацетонитрила кипятили 2 ч. Через сутки смесь упаривали на роторном испарителе. Осадок растирали с гексаном до образования кристаллов. Выход II 0.59 г (52%). $T_{пл}$ = 228–230°C. Кристаллы, пригодные для РСА, выращивали из диоксана.

ИК-спектр (ν, см$^{-1}$): 1556 сл (Ar), 1447 с (NH_2^+) 1272 сл, 1223 сл (ArO). ЯМР ^{1}H (CD_3CN; δ, м.д.): 1.10–1.24 (м., 2H), 1.31 (м., 8H), 1.66 (д.м., J = 12.4 Гц, 2H), 1.74–1.88 (м., 4H), 1.94–2.07 (м., 4H), 3.19 (с., 2H), 6.38 (т., J = 37.6 Гц, 2H), 7.32–7.34 (м., 3H), 7.52–7.59 (м., 2H). ЯМР ^{13}C (CD_3CN; δ, м.д.): 24.95, 25.57, 30.04, 55.25, 107.26, 115.73, 128.72, 130.41, 135.54, 138.30, 149.43. ЯМР ^{29}Si (CD_3CN; δ, м.д.): –85.8.

HRMS (*m/z*) расч.: 952.3349, для $C_{18}H_5O_4SiBr_8$ найдено: 952.3316.

Синтез *бис*(4-цианофенил-1,2-диолато-O,O')фенилсиликата(IV) дициклогексиламмония бензол дисольвата, $(Chex_2NH_2)[PhSi(Cat^3)_2] \cdot 2C_6H_6$ (III). Смесь 1.35 г (0.01 моль) 4-цианопирокатехина, 0.9 г (0.005 моль) дициклогексиламина, 0.99 г (0.005 моль) триметоксифенилсилана в 15 мл ацетонитрила кипятили 2 ч. Через сутки смесь упаривали на роторном испарителе. Остаток растирали с петролейным эфиром. Выход III 2.45 г (89%). $T_{пл}$ = = 252–254°C. Кристаллы, пригодные для РСА, выращивали из смеси C_6H_6–CN в соотношении 6 : 1.

ИК-спектр (ν, см$^{-1}$): 2214 с (CN), 1601 ср (Ar), 1487 с (NH_2^+) 1260 с (ArO). ЯМР ^{1}H (CD_3CN; δ, м.д.): 1.05–1.42 (м., 10H), 1.65 (д., J = 11.7 Гц, 2H), 1.73.–1.87 (м, 4H), 2.00. 2.12 (м., 4H), 3.16–3.31 (м., 2H), 6.82–6.91 (м., 2H), 7.03–7.14 (м., 4H), 7.19–7.31 (м., 3H), 7.51–7.58 (м, 2H). ЯМР ^{13}C (CD_3CN; δ, м.д.): 25.01, 25.61, 30.13, 55.15, 100.91, 101.33, 111.91, 112.02, 113.77, 113.91, 121.42, 125.94, 126.31, 128.36, 129.83, 135.29, 140.35, 151.01, 151.36, 156.00, 156.38. ЯМР ^{29}Si (CD_3CN; δ, м.д.): –85.23.

HRMS (*m/z*) расч.: 371.0494, для $C_{20}H_{11}N_2O_4Si$ найдено: 371.0486.

Синтез *бис*(4-нитрофенил-1,2-диолато-O,O')фенилсиликата(IV) дициклогексиламмония моногидрата, $(Chex_2NH_2)[PhSi(Cat^4)_2] \cdot H_2O$ (IV). Смесь 0.5 г (0.0025 моль) триметоксифенилсилана, 0.77 г (0.005 моль) 4-нитропирокатехина, 0.45 г (0.0025 моль) дициклогексиламина в 10 мл ксилола кипятили 40 мин. Через сутки смесь упаривали. Образовавшееся густое масло закристаллизировали путем растирания его в петролейном эфире. Выход IV 1 г (67%). $T_{пл}$ = 12–215°C (разл.). Кристаллы, пригодные для РСА, выращивали испарением раствора в CH_3CN.

ИК-спектр (ν, см$^{-1}$): 1592 ср (Ar), 1485 с (NH_2^+) 1265 с (ArO). ЯМР ^{1}H (CD_3CN; δ, м.д.): 1.06–1.45 (м., 10H), 1.64 (д., J = 12.4 Гц, 2H), 1.73–1.85 (м., 4H), 1.99–2.10 (м, 4H), 3.15–3.30 (м., 2H), 6.86 (д.д., J = 8.6, 4.4 Гц, 2H), 7.17–7.31 (м., 3H), 7.58 (д.д., J = 7.4, 2.1 Гц, 2H), 7.64 (д.д., J = 4.8, 2.6 Гц, 2H), 7.76 (т.д., J = 8.9, 2.7 Гц, 2H). ЯМР ^{13}C (CD_3CN; δ, м.д.): 25.02, 25.61, 30.04, 55.20, 105.39, 106.38, 106.67, 109.68, 110.26, 110.44, 117.43, 117.93, 118.58, 128.44, 129.31, 129.99, 135.35, 139.89, 140.47, 140.96, 150.37, 150.94, 158.36, 158.98. ЯМР ^{29}Si (CD_3CN; δ, м.д.): –83.52.

HRMS (*m/z*) расч.: 411.0290, для $C_{18}H_{11}N_2O_8Si$ найдено: 411.0286.

Синтез *бис*(3-фторфенил-1,2-диолато-O,O')фенилсиликата(IV) дициклогексиламмония моногидрата $(Chex_2NH_2)\left[PhSiCat_2^5\right]$ (V). Смесь 1 г (0.005 моль) триметоксифенилсилана, 1.28 г (0.01 моль) 3-фторпирокатехина, 0.9 г (0.005 моль) дициклогексиламина в 10 мл ацетонитрила кипятили 2 ч. Через сутки образовавшееся кристаллическое вещество отфильтровывали. Выход V 2.13 г (79%). $T_{пл}$ = = 238–241°C. Кристаллы, пригодные для РСА, выращивали из CH_3CN.

ИК-спектр (ν, см$^{-1}$): 1625 ср, 1601 сл (Ar), 1494 с, 1472 с (NH_2^+), 1268 с ArO. ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6; δ, м.д.): 1.18 (м., 10H), 1.59 (д., J = 12.6 Гц, 2H), 1.71 (д., J = 12.1 Гц, 4H), 1.91 (д., J = 10.8 Гц, 4H), 2.85–3.00 (м, 2H), 6.35–6.66 (м., 6H), 7.12–7.25 (м., 3H), 7.44–7.59 (м., 2H). ЯМР ^{13}C (ДМСО-d_6; δ, м.д.): 24.14, 25.12, 30.24, 52.28, 105.91 (д.д., J = 18.0, 11.2 Гц), 106.41 (д., J = 14.2 Гц), 106.55 (d., J = = 2.8 Гц), 111.45 (д., J = 2.4 Гц), 116.72 (д.д., J = = 13.2, 8.1 Гц), 118.16 (д., J = 9.5 Гц), 127.07, 128.31, 133.57 (д., J = 13.8 Гц), 134.67, 136.81, 140.43, 146.41, 147.95 (д., J = 5.6 Гц), 149.58, 150.71, 152.60 (д.д., J = = 9.2, 7.2 Гц), 153.85. ЯМР ^{29}Si (ДМСО-d_6; δ, м.д.): –84.94.

HRMS (*m/z*) расч.: 357.0400, для $C_{18}H_{11}F_2O_4Si$ найдено: 357.0396.

Синтез *бис*(4,5-дибромофенил-1,2-диолато-O,O')фенилсиликата(IV) дициклогексиламмония, $(Chex_2NH_2)[PhSi(Cat^6)_2]$ (VI). Смесь 0.5 г (0.0025 моль) триметоксифенилсилана, 1.38 г (0.005 моль) 4,5-дибромпирокатехина; 0.45 г (0.0025 моль) дициклогексиламина в 10 мл ацетонитрила кипятили 2 ч. Через сутки реакционную смесь упаривали. Остаток закристаллизовывали растиранием в петролейном эфире. Выход VI 1.86 г (92%). $T_{пл}$ = 205–207°C (переосаждение диоксанового раствора соединения VI в петролейном эфире).

ИК-спектр (ν, см$^{-1}$): 1595 с (Ar), 1477с, 1448 ср (NH_2^+), 1231 (ArO). ЯМР ^{1}H (CD_3CN; δ, м.д.): 1.05–1.46 (м., 10H), 1.59–1.70 (м., 2H), 1.71–1.91 (м., 4H), 2.04 (д., J = 8.2 Гц, 4H), 3.12–3.31 (м., 2H), 7.06 (с., 3H), 7.18–7.29 (м., 3H), 7.46–7.56 (м., 2H). ЯМР ^{13}C (CD_3CN, δ, м.д.): 25.00, 25.59, 29.99, 55.07, 111.77, 115.58, 128.30, 135.15, 140.38, 146.37, 151.88. ЯМР ^{29}Si (CD_3CN; δ, м.д.): –84.53.

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I–V

Параметр	Значение				
	I	II	III	IV	V
Брутто-формула	$C_{30}H_{37}NO_4Si$	$C_{33}H_{36}NO_4SiBr_8$	$C_{44}H_{47}N_3O_4Si$	$C_{30}H_{37}N_3O_9Si$	$C_{30}H_{35}F_2NO_4S$
M	503.69	1178.00	709.93	611.71	539.68
Пр. группа	$I4_1/a$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$Pbca$
a, Å	19.4077(4)	12.5736(14)	10.5358(7)	14.7233(3)	10.6333(3)
b Å	19.4077(4)	13.6301(16)	20.3097(17)	11.4826(3)	16.0600(5)
c Å	28.3974(9)	13.877(2)	18.3939(14)	17.6464(5)	32.0397(10)
α, град	90	60.703(4)	90	90	90
β, град	90	67.288(6)	102.318(2)	99.6410(10)	90
γ, град	90	77.553(4)	90	90	90
V, Å^3	10696.1(6)	1912.2(5)	3845.3(5)	2941.20(13)	5471.4(3)
ρ(выч.), г/см^3	1.251	2.046	1.226	1.381	1.310
μ, мм$^{-1}$	1.059	8.457	0.108	0.140	0.136
Область сканирования θ, град	5.516–30.238	3.428–52.044	3.026–55.082	4.524–55.756	4.766–61.042
Собранные отражения	14258	7487	16836	26510	34239
Независимые отражения	4163	7487	16836	7000	8363
R_{int}	0.0716			0.0426	0.0956
GOOF	1.012	1.036	1.056	1.055	1.040
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0439	0.0706	0.0890	0.0670	0.0579
wR_2 (по всем данным)	0.1152	0.1921	0.1992	0.1838	0.1335
Остаточные электронная плотность (min/max), e Å^{-3}	0.20/–0.27	1.35/–1.25	0.38/–0.38	0.83/–0.44	0.36/–0.42

HRMS (m/z) расч.: 636.6970, для $C_{30}H_{33}Br_4NO_4Si$ найдено: 636.6960.

РСА выполнен на дифрактометрах Bruker APEX DUO (графитовый монохроматор, λ(CuK_α) = = 1.54178 Å (I), λ(MoK_α) = 0.71073 Å (III)) при 120.0(2) K и Bruker D8 QUEST (графитовый монохроматор, λ(MoK_α) = 0.71073 Å (II, IV, V)) при 100.0(2) K. Поглощение учтено полуэмпирически согласно методике Р. Блессинга [9] в программе SADABS [10]. Для решения и уточнения структур использованы программные комплексы ShelX-2014 OLEX2 [11]. Структуры расшифрованы методом внутренней фазировки (программа ShelXT [12]) и уточнены методом наименьших квадратов (программа ShelXL [13]). Положения и тепловые параметры неводородных атомов уточнены в изотропном, а затем в анизотропном приближении полноматричным методом наименьших квадратов. Атомы фтора в двух независимых анионах 3-фторокатехолата разупорядочены по двум положениям с заселенностями 0.384 : 0.616 (уточнялась как независимая переменная). Все атомы водорода рассчитаны в соответствии с их идеализированной геометрией и уточнены с ограничениями, примененными к длинам связей CH и изотропным параметрам смещения ($U_{изо}$ (H) = 1.2$U_{экв}$ (C) для CH_2 и CH; $U_{изо}$ (H) = 1.5$U_{экв}$ (C) для группы CH_3). Кристаллографические данные и основные параметры уточнения для соединений I–V приведены в табл. 1.

Дополнительная кристаллографическая информация для структур I–V представлена в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2150293–2150297; http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures).

Электрохимические исследования проводили на потенциостате-гальваностате Autolab PGSTAT128N с использованием программного пакета NOVA 2.0 и классической трехэлектродной ячейкой. В качестве рабочего электрода использовали стеклоуглеродный электрод, электрода сравнения – Ag/AgCl в насыщенном растворе KCl, противоэлектродом служила платиновая проволока. Дополнительным электролитом служил 0.1 M раствор $TBAPF_6$ в ДМСО. Все измерения проводили при скорости развертки 100 мВ/с. Перед каждым экс-

периментом исследуемый раствор продувался газообразным азотом в течение 5 мин, а рабочий электрод тщательно полировали. Все измерения проводили при комнатной температуре. Измеренные потенциалы приведены относительно пары Fc/Fc^+.

Спектры ЭПР регистрировали на приборе Bruker EMX 6/1, снабженным стандартным прямоугольным резонатором ER4102ST с центральной частотой 9.8 ГГц.

Квантовохимические исследования. Геометрию анионов I–VI и их окисленных форм в дублетном состоянии оптимизировали с помощью гибридного функционала PBE0 и базисного набора 6-311G(d,p) с использованием программы Q-Chem 5.4 [14, 15]. Расширение базисного набора дополнительными диффузными функциями привело к значительному увеличению затрат расчетных ресурсов и к проблемам со сходимостью из-за линейной зависимости, особенно в случае бромсодержащих анионов, однако серьезных различий в оптимизированной геометрии по сравнению с базисным набором 6-311G(d,p) не наблюдалось. Общая схема квантовохимических расчетов, описанная подробно в [16], включала оптимизацию геометрии с учетом влияния растворителя (PCM/ДМСО), расчет гармонических частот и термохимический анализ согласно статье [16]. При оптимизации использована эмпирическая дисперсионная поправка D3. Полученные величины полных энергий анионов и их окисленных форм использовали для определения расчетных значений первого потенциала окисления. Для анализа электроноакцепторного влияния использовали анализ средней локальной энергии ионизации, расчет которой выполняли с помощью программы Multiwfn [17], рисунки выполняли с использованием программы VMD [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие пирокатехина (2 моль) или его коммерчески доступных производных с различными акцепторными заместителями при фенильном кольце с триметоксифенилсиланом(IV) (1 моль) в присутствии дициклогексиламина (1 моль) протекает при кипячении в ацетонитриле или ксилоле с получением солей $(Chex_2NH_2)[PhSi^{IV}(Cat^x)_2]^-$ (I–VI, $Chex_2NH_2^+$ = *бис*-циклогексиламмоний, x = = 1–6, схема 1). Выход целевых продуктов изменяется от 52 до 89%, что хорошо соответствует ранее опубликованным данным для *бис*-катехолатфенилсиликатов(IV) [8]. Состав полученных комплексов был подтвержден данными спектроскопии ЯМР ^1H, ^{13}C и ^{29}Si и масс-спектрометрии высокого разрешения. Согласно данным спектроскопии ЯМР ^{29}Si, сигнал атома кремния смещен в область слабого поля в диапазон от –82 до –88 м.д., характерный для атомов пентакоординированного кремния.

Данные рентгеноструктурного анализа соединений I–V, полученных в виде монокристаллов, подтверждают, что комплексные анионы $[PhSi^{IV}(Cat^x)_2]^-$ содержат пентакоординированный атом кремния(IV), связанный с фенильной группой и двумя катехолат-анионами. В результате катионы и анионы в структурах I–V находятся в соотношении 1 : 1; кроме того, кристаллы II–IV содержат сольватные молекулы гексана, бензола или воды соответственно. Во всех случаях структурные единицы занимают общее положение. Независимая часть ячеек в структуре изученных соединений показана на рис. 1.

Как и в ранее структурно-охарактеризованных комплексах *бис*-катехолатфенилкремния(IV) [1, 8, 19–21], катехолат-анионы являются бидентатно-хелатными лигандами по отношению к центральному атому, связанными с ним двумя атомами кислорода, а фенильная группа – концевым лигандом. Таким образом, атом кремния(IV) образует координационный полиэдр состава $Si^{IV}CO_4$, в вершинах которого расположены атомы кислорода двух разных катехолат-анионов (рис. 1). Чтобы установить форму координационного полиэдра пятикоординированного кремния спироциклического строения, как правило, рассчитывается координата Берри, где координаций полиэдр отдельной структуры принимается за точку на координате перехода между квадратной пирамидой (**КП**) и тригональной бипирамидой (**ТБП**) [22]. Величина координаты Берри, которую можно оценить через телесные углы граней координационного полиэдра, показывает вклад ТБП в %. Расчетные значения координаты Берри для I–V составили: 84.5, 92.0, 84.5, 49.6 и 76.9%, т.е. лишь для соединения IV координационный полиэдр $Si^{IV}CO_4$ является промежуточным между ТБП и КП, и для комплекса V можно отметить значимый вклад КП в форму координационного полиэдра, а в остальных соединениях его можно считать искаженной ТБП. Связи Si–O в целом варьируют от 1.70(1) до 1.820(5) Å и короче связей Si–C (рис. 2). За аксиальные вершины были выбраны атомы кислорода, валентный угол OSiO которых ближе к 180°, поскольку длины связей лишь в структурах IV, V и $(Me_4N)[PhSi^{IV}(Cat^1)_2]$ [19] позволяют разделить их на более длинные аксиальные и более короткие экваториальные. В остальных комплексах длины экваториальных и аксиальных связей в пределах 3σ могут совпадать друг с другом. Угол $O_{акс}SiO_{акс}$ изменяется от 149.3(1)° (III) до 167.7(1)° ($(Me_4N)[PhSi^{IV}(Cat^1)_2]$), причем отклонение от линейности обусловлено отталкиванием от фенильного кольца. Так, угол $CSiO_{акс}$ составляет не менее 99.1(1)°, а угол $CSiO_{экв}$ равен 105.0(1)°–115.3(1)°. Сравнение эквивалентных длин координационных связей показывает, что геометрия координационного узла атома кремния в значительной

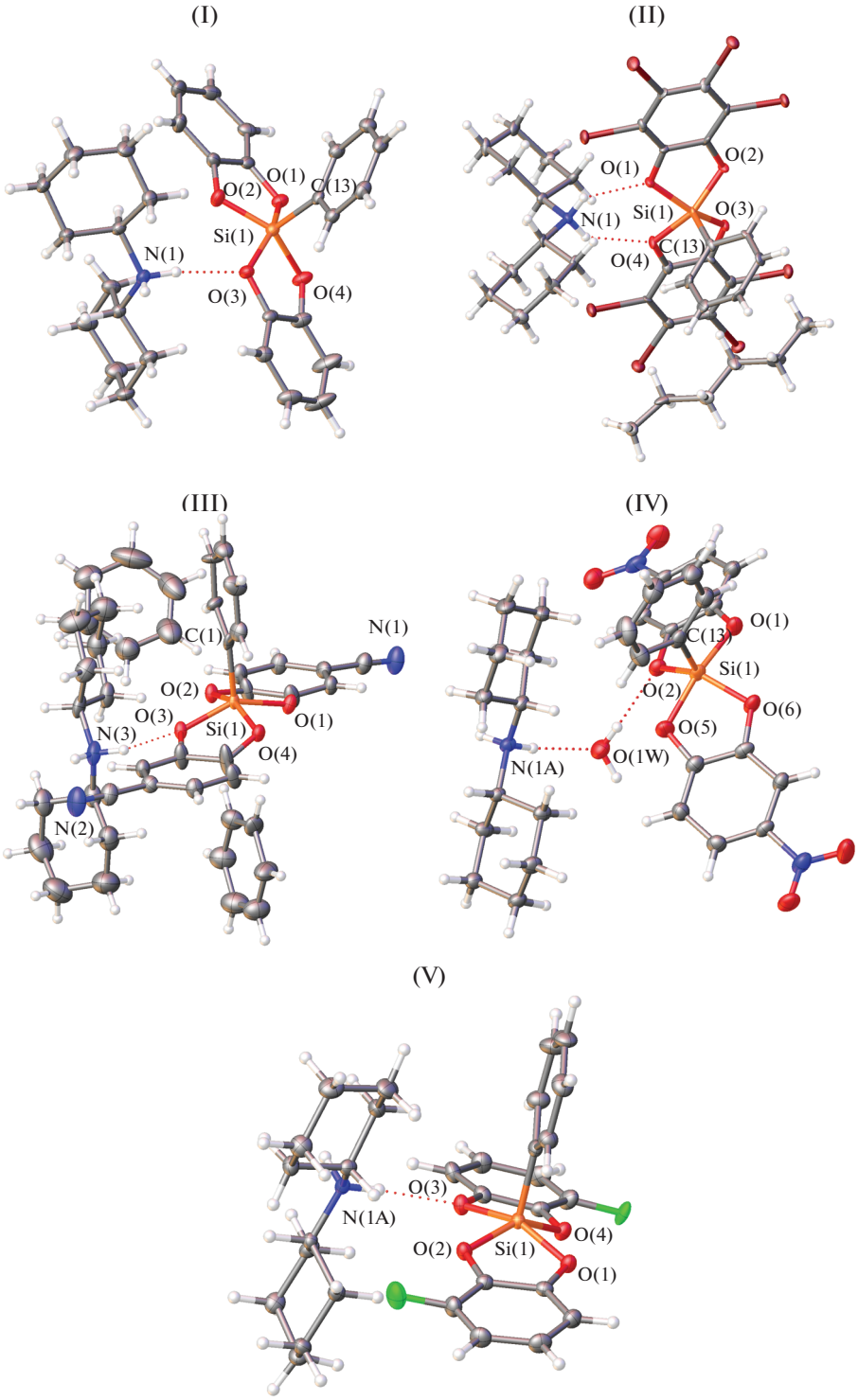


Рис. 1. Независимая часть ячеек в структуре I–V в представлении атомов тепловыми эллипсоидами (p = 50%). В соединениях III и V изображена одна из двух разупорядоченных частей аниона и сольватной молекулы бензола.

степени зависит от природы заместителей в фенильных группах катехолатного лиганда и наличия прочных водородных связей, в то время как координационная связь Si–C остается неизменной в пределах 3σ. Это совпадает с литературными данными о том, что комплексы гиперкоординированного кремния относятся к соединениям, на геометрию которых весьма заметно влияют меж-

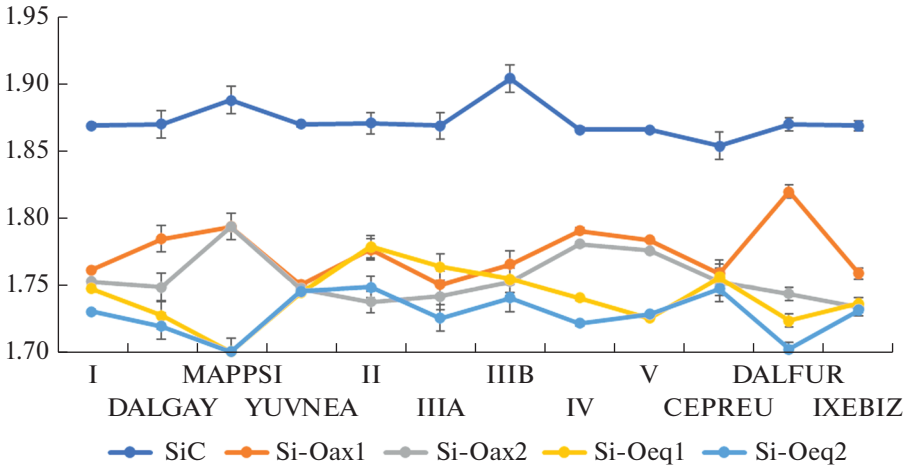


Рис. 2. Длины координационных связей Si–C и Si–O с участием аксиальных и экваториальных атомов кислорода в структуре I–V и ранее опубликованных комплексах $(Me_4N)[PhSi^{IV}(Cat^1)_2]$ {MAPPSI} [19], $K[PhSi^{IV}(Cat^1)_2] \cdot 2Me_2CO$ {YUVNEA} [1], $(Et_3NH)[PhSi^{IV}(Cat^1)_2]$ {DALGAY} [20], $(Et_3NH)[PhSi^{IV}(Cat^8)_2]$ {DALFUR} [20], $(Et_4N)[PhSi^{IV}(Cat^7)_2]$ {CEPREU} [21], $(Kcrow)(Kcrow(Me_2CO))[PhSi^{IV}(Cat^5)_2]_2$ {IXEBIZ} [8]. Cat^6 = 3,4,5,6-тетрахлорокатехолат, Cat^7 = 3,5-ди-*трет*-бутилкатехолат, crow = 18-краун-6. Буквами указан код соединения в КБСД. Отмечена экспериментальная ошибка определения связей.

молекулярные взаимодействия в кристалле или в растворе [23]. Даже в случае незамещенного катехолатного лиганда в отсутствие прочных водородных связей длины аксиальных и экваториальных связей могут совпадать как в комплексе $K[PhSi^{IV}(Cat^1)_2] \cdot 2Me_2CO$ [1] и резко отличаться как в случае $(Me_4N)[PhSi^{IV}(Cat^1)_2]$ [19]. Аналогично близки друг к другу экваториальные и аксиальные связи в $(Et_4N)[PhSi^{IV}(Cat^7)_2]$ (Cat^7 = 3,4,5,6-тетрахлорокатехолат) [21], в котором также отсутствуют прочные водородные связи. Выраженное варьирование координационных связей Si–O наблюдается в комплексах с электронодонорными заместителями в фенильном кольце структур IV (Cat^4 = 4-нитрокатехолат) и $(Et_3NH)[PhSi^{IV}(Cat^8)_2]$ (Cat^8 = = 3,5-ди-*трет*-бутилкатехолат) [20]. В соединении III, помимо прочных водородных связей, можно предположить образование прочного агостического контакта C–H...Si с участием сольватной молекулы бензола, поскольку для обеих разупорядоченных фрагментов на продолжении связи C_{Ph}–Si находится атом водорода сольватной молекулы (угол C_{Ph}–Si...H равен 158.0°–167.6°, r(Si...C) составляет 3.871(7)–3.899(12) Å), который достраивает координацию центрального атома до 5 + 1 (рис. 3). В результате координационный полиэдр атома кремния в данном соединении является, скорее, квадратной пирамидой, а длины связей Si–O примерно равны.

Визуализация искажений координационного узла и сравнение конформаций анионного комплекса в целом представлено на рис. 4, на котором друг на друга наложены атомы координационного полиэдра атома кремния(IV). Положение фенильного кольца отображает факт его свободного вращения относительно одинарной связи Si–C и отсутствие либо низкую энергию связей C_{Ph}–H...O_{Cat}. Вместе с тем, несмотря на жесткую планарную конформацию отдельных катехолат-анионов, их взаимное расположение при атоме кремния также заметно варьирует в зависимости от заместителей при фенильном кольце и кристаллического окружения. Конформации $[PhSi^{IV}(Cat^R)_2]^-$ в структурах I,

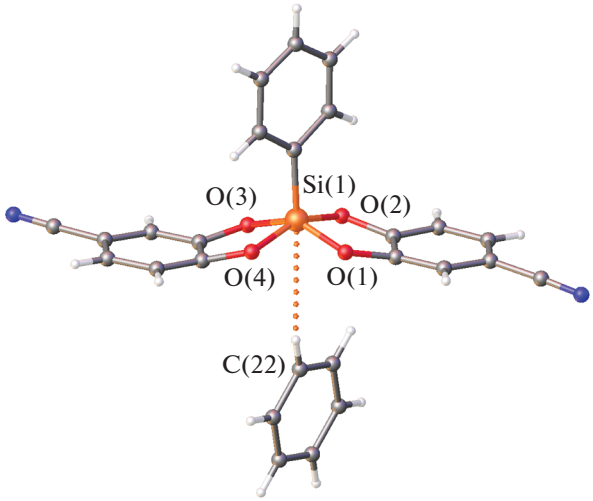


Рис. 3. Агостическое взаимодействие в структуре III. Контакт Si...H показан пунктиром. Изображена одна позиция из двух разупорядоченных.

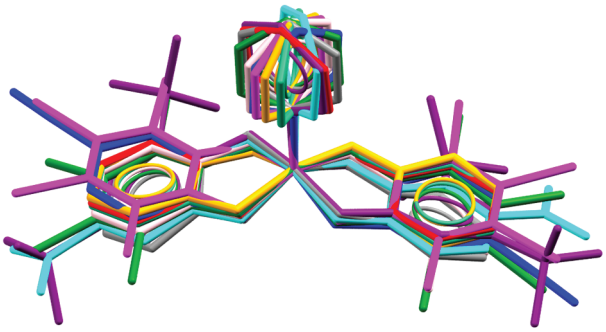


Рис. 4. Конформации анионов $[PhSi^{IV}(Cat^{R})_2]^-$ в структурах I (красный), II (фуксия), III (синий), IV (голубой), V (сиреневый), $(Me_4N)[PhSi^{IV}(Cat^1)_2]$ (серый) [19], $K[PhSi^{IV}(Cat^1)_2] \cdot 2Me_2CO$ (изумрудный) [1], $(Et_3NH)[PhSi^{IV}Cat^1_2]$ (оранжевый) [20], (Et_3NH)-$[PhSi^{IV}Cat^5_2]$ (фиолетовый) [20], $(Et_4N)[PhSi^{IV}Cat^6_2]$ (зеленый) [21], (Kcrow)(Kcrow(Me_2CO))$[PhSi^{IV}Cat^7_2]_2$ (розовый) [8]. Атомы водорода не изображены. Друг на друга наложены атомы координационного полиэдра $Si^{IV}CO_4$.

$(Me_4N)[PhSi^{IV}(Cat^1)_2]$ [19], $K[PhSi^{IV}(Cat^1)_2] \cdot 2Me_2CO$ [1] и $(Et_3NH)[PhSi^{IV}(Cat^1)_2]$ [20] также отличаются друг от друга (см. рис. 4).

Влияние специфических взаимодействий можно проследить, сравнивая между собой эквивалентные связи, участвующие и не участвующие в прочных контактах. Так, в кристаллах ранее синтезированных и структурно охарактеризованных ацетамид- и капролактамсодержащих катехолатов кремния [24, 25] длины связей Si–O с участием катехолатных анионов, вовлеченные в водородные связи классического типа (O–H···O и N–H···O), как правило, на 0.1 Å длиннее, чем связи, не вовлеченные в контакты подобного типа. В комплексах I–V наличие донорных атомов водорода при катионе и ряда акцепторных атомов при анионах приводит к тому, что во всех соединениях обнаружены водородные связи, параметры которых приведены в табл. 2. В случае II катион образует две водородных связи с атомами кислорода двух разных катехолат-анионов в структуре одного комплексного иона с образованием островной водородно-связанной группировки (рис. 5). Соединения I, III и V относятся к соединениям, в структуре которых образуются водородно-связанные бесконечные цепи (рис. 6). В первом случае один из протонов связан с атомом O(3) одного аниона, а второй образует бифуркатную связь с атомами кислорода O(1) и O(4) другого аниона. Во втором случае катион образует две водородные связи и является мостиковым между атомами кислорода O(3) (или O(3A)) одного аниона и атомом азота N(1) цианогруппы другого. В структуре V атомы H(N) взаимодействуют с атомами кислорода аксиальных связей $Si–O_{акс}$. Наличие молекулы воды в структуре IV приводит к тому, что, хотя катион участвует лишь в двух водородных связях, в целом водородно-связанный фрагмент является слоистым (рис. 5). При этом молекула воды участвует в трех водородных связях как донор двух протонов и акцептор водородной связи. Комплексный анион в структуре IV является акцептором трех водородных связей с участием одного катехолат-аниона и атомов кислорода двух нитрогрупп. В водородно-связанных слоях (рис. 5) можно выделить четырехчленные циклы с участием двух молекул воды и двух анионов и двенадцатичленные с участием четырех молекул воды, четырех катионов и четырех анионов. Если упростить сетку до 3,3-координированной (упростив мостиковые катионы), то ее топология относится к типу **fes** согласно номенклатуре Reticular Chemistry Structure Resource [26]. Участие атома кислорода катехолатной группы в образовании водородных связей приводит к удлинению связи Si–O с атомом кислорода – акцептором водородной связи. Как можно видеть из рис. 2, разница между длинами аксиальных или экваториальных связей составляет от 0.02 до 0.08 Å (в среднем 0.03 Å), тогда как разница между длинами координационных связей с атомами кислорода, не участвующими (или одновременно участвующими) в водородных связях в среднем составляет 0.01 Å.

Одним из актуальных применений комплексов пентакоординированого кремния является инициирование реакций полимеризации за счет генерирования радикальных частиц. Склонность к этому должна определяться природой заместителей на атоме кремния, которые могут в различной степени влиять на стабилизацию окисленных форм I–VI. Соединения II–VI содержат различное число акцепторных групп, которые могут проявлять не только индуктивный, но и мезомерный эффект. Для того чтобы исследовать влияние заместителей на электронное строение, были проведены квантовохимические расчеты неокисленных свободных анионов I–VI, а также их окисленных форм I*–VI*.

Оптимизация геометрии анионов и их окисленных форм, выполненная с помощью метода PBE0/6-311G(d,p), показала, что длины аксиальных связей Si–O отличаются от экваториальных на 0.03–0.06 Å, а координационный полиэдр сохраняет форму тригональной бипирамиды. В целом разница между аксиальными и экваториальными связями Si–O несколько возрастает при увеличении количества акцепторных заместителей. Тем не менее влияние заместителей на геометрию координационного узла атома кремния выражено относительно слабо (табл. S1–S6). В окисленных формах различие между аксиальны-

Таблица 2. Геометрические параметры водородных связей в структурах I–V*

D–H...A	Расстояние, Å			Угол DHA, град
	D–H	H...A	D...A	
		I		
N(1)–H(1A)...O(3)	0.94	1.96	2.885(2)	169
N(1)–H(1B)...O(1)^{i}	0.94	2.20	3.024(2)	154
N(1)–H(1B)...O(4)^{i}	0.94	2.30	3.070(3)	144
		II		
N(1)–H(1A)...O(1)^{ii}	0.91	2.19	2.930(11)	138
N(1)–H(1B)...O(4)^{ii}	0.91	2.18	2.924(14)	138
		III		
N(3)–H(3B)...O(3)	0.91	2.14	3.012(10)	160
N(3)–H(3B)...O(3A)	0.91	1.98	3.012(10)	168
N(3)–H(3C)...N(1)^{iii}	0.91	2.13	3.027(4)	170
		IV		
O(1W)–H(1WA)...O(2)	0.85	2.07	2.912(3)	171
O(1W)–H(1WB)...O(7)^{iv}	0.91	2.15	2.964(3)	157
N(1)–H(1AB)...O(1W)	0.91	1.98	2.804(3)	157
N(1)–H(1AA)...O(3)^{v}			3.013(3)	159
		V		
N(1A)–H(1B)...O(3)			2.870(2)	166
N(1A)–H(1A)...O(1)^{vi}	0.91	2.00	2.903(2)	175

* Коды симметрии: ^{i} $5/4 - y, -1/4 + x, -1/4 + z$; ^{ii} $1 - x, 1 - y, 1 - z$; ^{iii} $-1 + x, 3/2 - y, -1/2 + z$; ^{iv} $2 - x, 1 - y, 1 - z$; ^{v} $x, 5/2 - y, -1/2 + z$; ^{vi} $1/2 - x, 1/2 + y, z$.

ми и экваториальными связями увеличивается, при этом оно зависит и от лиганда. Связи Si–O(1) и Si–O(2) в I*–VI* отличаются друг от друга намного больше, чем в случае Si–O(3) и Si–O(4). В результате удаления электрона аксиальная связь Si–O(1) оказалась на 0.02–0.03 Å короче, чем экваториальная Si–O(2). Наоборот, аксиальная связь Si–O(3) на 0.11–0.12 Å длиннее, чем экваториальная. В результате окисления наблюдается также и укорочение связи Si–C (на 0.02–0.03 Å).

Анализ граничных орбиталей анионных комплексов I–VI показал, что вертикальная ионизация затрагивает в основном область катехолатных лигандов. Действительно, наибольшие значения заселенности ВЗМО и НВМО наблюдаются на атомах углерода фенильных заместителей и атомов кислорода катехолатных лигандов (рис. 7). В I*–VI* максимумы спиновой плотности (рис. 8) локализованы на атомах кислорода и углерода (положение 3) катехолатного лиганда.

Распределение длин связей Si–O в I*–VI* свидетельствует о том, что электроноакцепторная способность одного из катехолатных лигандов заметно снижена. Для этого лиганда также снижается способность к взаимодействию с электрофильными агентами и свободными радикалами. Для иллюстрации данной способности П. Политцером была предложена функция среднего локального потенциала окисления (**ALIE**) [27]. На рис. 9 представлено наложение распределения функции ALIE на изоповерхность электронной плотности (ρ = 0.005 а.е.) для аниона III и его окисленной формы. Области минимальных значений функции ALIE отвечают предпочтительным положениям электрофильной атаки. Минимумы ALIE в III находятся в области фенильной группы, а также в области атомов углерода (положения 2 и 5) катехолатных лигандов. В случае III* уменьшение площади областей с минимальным значением функции ALIE по сравнению с III отражает ослабление реакционной способности при взаимодействии с электрофилами и свободными радикалами.

Величина потенциала окисления определяется вертикальным и адиабатическими потенциалами ионизации, которые, согласно квантовохимическим расчетам, явно зависят от природы заместителя. Наибольшие величины вертикального потенциала ионизации наблюдаются для VI с дибромокатехолатным лигандом, наименьшая –

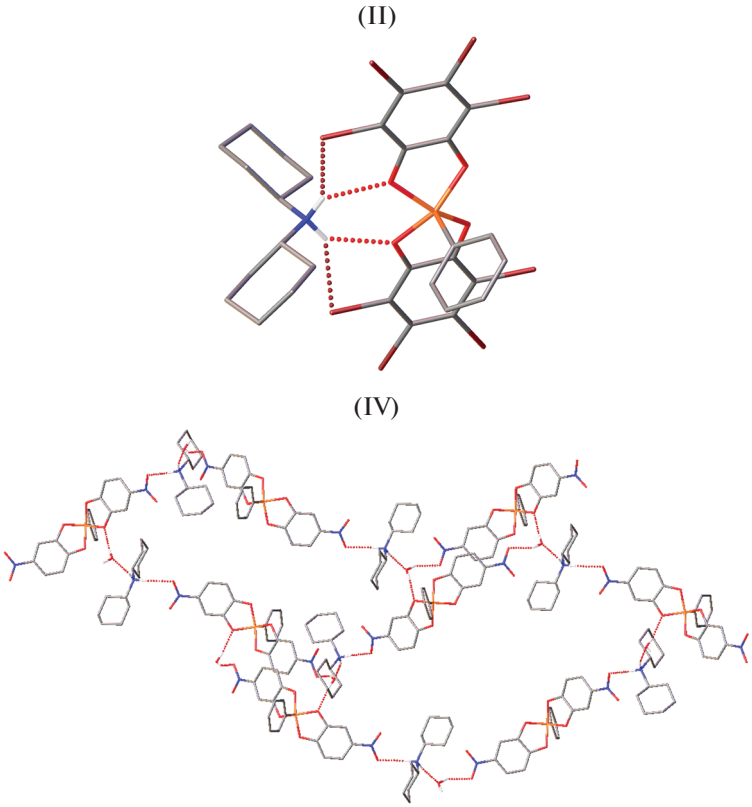


Рис. 5. Водородно-связанные архитектуры в структурах II, IV. Атомы водорода, не участвующие в водородных связях, не показаны.

для IV с 4-нитрокатехолатным лигандом. Для адиабатического потенциала ионизации зависимость иная, наибольшие величины получены для анионного комплекса II с тетрабромкатехолатным лигандом, при этом величина для IV лишь ненамного меньше. Наименьшая величина получена для комплекса I с незамещенным катехолатным лигандом. По-видимому, большое число акцепторных заместителей является фактором стабилизации окисленных форм из-за их индуктивного эффекта. Нитрогруппа в положении 4 также способна эффективно стабилизировать нейтральный радикальный семихинон-катехолатный комплекс вследствие не только индуктивного, но и отрицательного мезомерного эффекта. Из величин адиабатических потенциалов можно вычислить и расчетные потенциалы окисления. Согласно литературным данным [16], для этого необходима величина свободной энергии, затрачиваемой на окисление и сольватацию анионных комплексов и их окисленных форм. Учет величины свободной энергии сольватации приводит к сильному завышению расчетной величины потенциала ионизации относительно экспериментального (табл. S7–S9). Причина этого, возможно, заключается в образовании специфических взаимодействий в растворе, что не может быть полностью учтено в квантовохимических расчетах. Другим источником погрешности может быть величина абсолютного электрохимического потенциала электрода относительно пары Fc/Fc^+ в ДМСО. Нами использована расчетная величина (5.04 В [28]), так как экспериментальная величина в литературе не обнаружена. Поэтому расчетные величины потенциалов окисления могут быть взяты как относительные характеристики, отражающие способность к окислению анионных комплексов I–VI. Наибольшая величина потенциала окисления зарегистрирована в случае анионных комплексов II и IV, причем для последнего величина несколько выше. Хотя квантовохимические расчеты и предсказывают обратный порядок изменения величин E^0 для II и IV, однако они все равно являются соединениями с наибольшими значениями потенциалов окисления (табл. S9).

Для комплексов II–V были измерены потенциалы окисления в ДМСО с помощью метода вольтамперометрии (рис. S1). Вольтамперные кривые для этих соединений (кроме II) демонстрируют наличие одного потенциала окисления в 0.80–0.99 В. Само окисление является необратимым. Наибольшие первые потенциалы окисления зарегистрированы для тетрабром- и 4-нитрокатехолатных лигандов (0.90 и 0.99 В). Для остальных измеренных соединений величины E^0

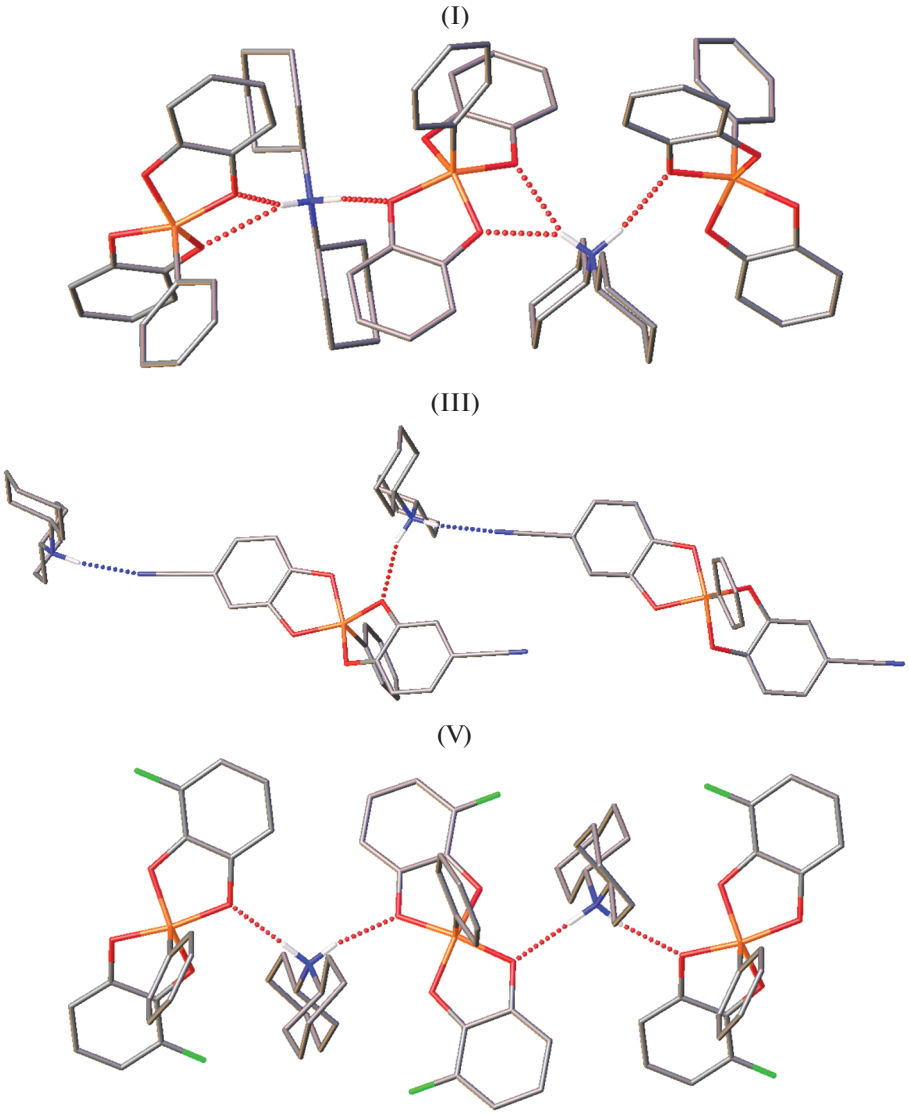


Рис. 6. Водородно-связанные цепи в структурах I, III, V. Атомы водорода, не участвующие в водородных связях, не показаны.

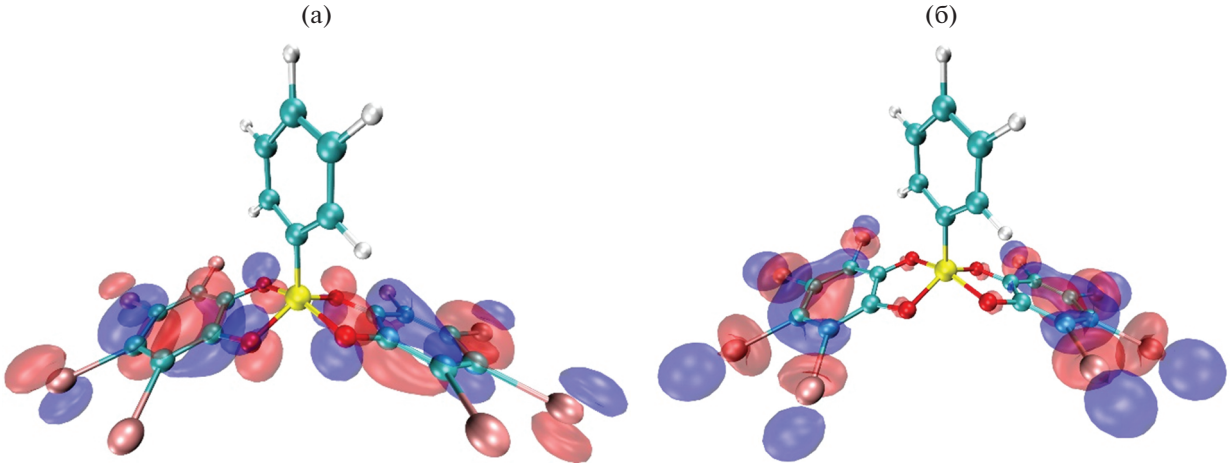


Рис. 7. ВЗМО (а) и НВМО (б) аниона комплекса II. Положительные значения показаны синим цветом, положительные – красным, значение изоконтура равно 0.03.

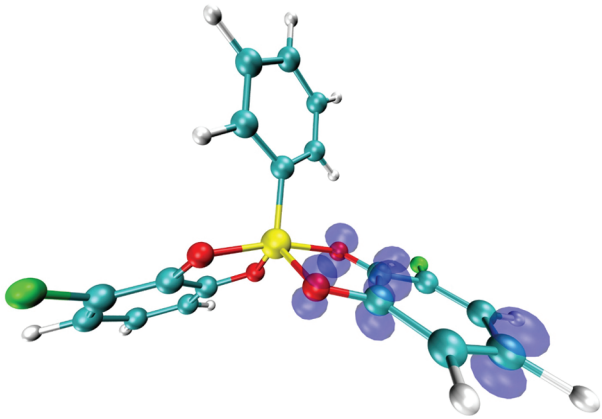
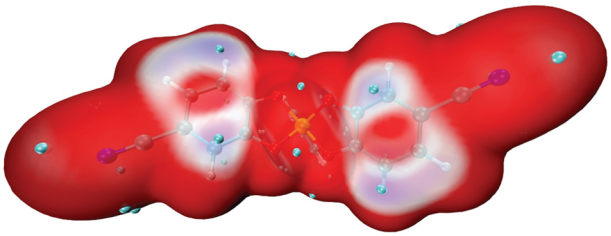


Рис. 8. Распределение спиновой плотности в окисленной форме V*, значение изоконтура равно 0.03 а.е.

(III)



(III*)

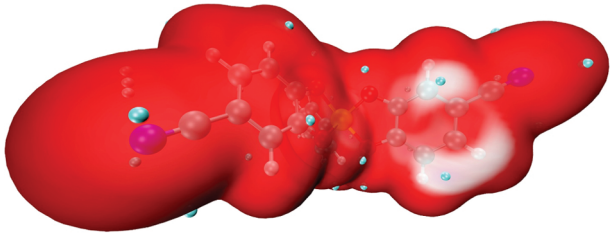


Рис. 9. Распределение функции ALIE на изоповерхности функции электронной плотности (ρ = 0.005 а.е.) для III и III*. Наименьшие значения функции ALIE обозначены синим цветом, наибольшие – красным, минимумы ALIE – зелеными шарами. Интервал значений 0.31–0.38 а.е.

фактически равны (для III, V и VI они составляют, соответственно 0.83, 0.80 и 0.81 В).

Образование катион- и анион-радикалов в случае II удалось зарегистрировать с помощью метода ЭПР, соответственно, при электрохимическом окислении и восстановлении в ацетонитриле (рис. S2). Были зарегистрированы уширенные спектры катион- и анион-радикалов (0.132 и 0.139 мТ соответственно), что в сочетании с невысокой интенсивностью и малым временем жизни не позволяет уверенно определить константы СТВ на атоме кремния, однако измеренные значения *g*-факторов соответствующих катион- и анион-радикалов равны 2.0060 и 2.0050, что соответствует наличию одного неспаренного электрона. Основываясь на полученных данных, можно заключить, что строение молекулярных фрагментов в случае окисления и восстановления может быть различным.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Элементный и рентгеноструктурный анализ и регистрация ЯМР- и ИК-спектров выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул Института элементоорганических соединений РАН. П.А. Буйкин и А.А. Корлюков выражают благодарность Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН за предоставления доступа к вычислительным ресурсам и програмному обеспечению.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-29-08021).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Corcé V., Chamoreau L.-M., Derat E. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. № 39. P. 11414. https://doi.org/10.1002/anie.201504963
2. *Raynor K.D., May G.D., Bandarage U.K. et al.* // J. Org. Chem. 2018. V. 83. № 3. P. 1551. https://doi.org/10/gcts7f
3. *Lin K., Wiles R.J., Kelly C.B. et al.* // ACS Catal. 2017. V. 7. № 8. P. 5129. https://doi.org/10/gbrr5s
4. *Levernier E., Corcé V., Rakotoarison L.-M. et al.* // Org. Chem. Front. 2019. V. 6. № 9. P. 1378. https://doi.org/10/gpchtm
5. *Lévêque C., Chenneberg L., Corcé V. et al.* // Org. Chem. Front. 2016. V. 3. № 4. P. 462. https://doi.org/10/gjz9bm
6. *Patel N.R., Kelly C.B., Siegenfeld A.P. et al.* // ACS Catal. 2017. V. 7. № 3. P. 1766. https://doi.org/10/gpcj27
7. *Cartier A., Levernier E., Corcé V. et al.* // Angew. Chem. 2019. V. 131. № 6. P. 1803. https://doi.org/10/gpcj3m
8. *Levernier E., Jaouadi K., Zhang H.-R. et al.* // Chem. Eur. J. 2021. V. 27. № 34. P. 8782. https://doi.org/10/gpcj4s
9. *Blessing R.H.* // Acta Crystallogr. 1995. V. A51. № 1. P. 33. https://doi.org/10.1107/S0108767394005726
10. APEX3 Suite for Crystallographic Software – Single Crystal X-ray Diffraction. Bruker AXS, 2014.

11. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. № 2. P. 339. https://doi.org/10.1107/S0021889808042726
12. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. № 1. P. 3. https://doi.org/10.1107/S2053273314026370
13. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3. https://doi.org/10.1107/S2053229614024218
14. *Krylov A.I., Gill P.M.W.* // WIREs Comput. Mol. Sci. 2013. V. 3. № 3. P. 317. https://doi.org/10/f4wfdf
15. *Epifanovsky E., Gilbert A.T.B., Feng X. et al.* // J. Chem. Phys. 2021. V. 155. № 8. P. 084801. https://doi.org/10/gmxp67
16. *Neugebauer H., Bohle F., Bursch M. et al.* // J. Phys. Chem. A 2020. V. 124. № 35. P. 7166. https://doi.org/10/gnv5m6
17. *Lu T., Chen F.* // J. Comput. Chem. 2012. V. 33. № 5. P. 580. https://doi.org/10.1002/jcc.22885
18. *Humphrey W., Dalke A., Schulten K.* // J. Mol. Graph. 1996. V. 14. № 1. P. 33. https://doi.org/10/b3tgfk
19. *Boer F.P., Flynn J.J., Turley J.W.* // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. № 25. P. 6973. https://doi.org/10/dx7qfc
20. *Holmes R.R., Day R.O., Chandrasekhar V. et al.* // Inorg. Chem. 1985. V. 24. № 13. P. 2009. https://doi.org/10/dpfxj2
21. *Holmes R.R., Day R.O., Harland J.J. et al.* // Organometallics. 1984. V. 3. № 3. P. 341. https://doi.org/10/b9kkvp
22. *Holmes R.R., Deiters J.A.* // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. № 10. P. 3318. https://doi.org/10.1021/ja00452a021
23. *Корлюков А.А.* // Успехи химии. 2015. V. 84. № 4. P. 422.
24. *Kramarova E.P., Volodin A.D., Negrebetsky V.V. et al.* // Molecules. 2021. V. 26. № 12. P. 3548. https://doi.org/10.3390/molecules26123548
25. *Корлюков А.А., Шипов А.Г., Крамарова Е.П. et al.* // Изв. АН. Сер. хим. 2008. № 10. P. 2055.
26. *O'Keeffe M., Peskov M.A., Ramsden S.J. et al.* // Acc. Chem. Res. 2008. V. 41. № 12. P. 1782. https://doi.org/10/fwg963
27. *Politzer P., Murray J.S.* Chapter 8. The Average Local Ionization Energy: Concepts and Applications / Ed. Toro-Labbé A. // Theoretical and Computational Chemistry. 2007. V. 19. P. 119. https://doi.org/10.1016/S1380-7323(07)80009-4
28. *Namazian M., Lin C.Y., Coote M.L.* // J. Chem. Theory Comput. 2010. V. 6. № 9. P. 2721. https://doi.org/10/bqb274