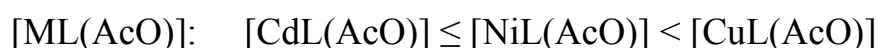
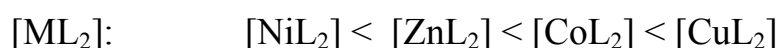


Основные результаты, полученные по 2 этапу

В результате проведенных исследований и научно-методических разработок по 2-му, промежуточному этапу Государственного контракта от «7» июля 2009 г. (№ 02.740.11.0253), выполняемому в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы по теме: «Развитие координационной и супрамолекулярной химии биологически активных лигандов и их структурных аналогов. Синтез, реакционная способность, фундаментальные и практически полезные свойства» были получены перечисленные ниже следующие важнейшие итоги и выводы.

Проведены спектральные исследования гидрогалогенидов алкилированных дипирролилметенов в органических растворителях различной природы. Показано, что в концентрированных растворах в бензоле, хлороформе и диметилсульфоксиде преобладающей формой являются ассоциаты, в разбавленных – мономолекулярные соли пигментов. В диметилформамиде, наряду с ассоциированной и протонированной формами, присутствует непротонированная форма дипирролилметенов, образующаяся вследствие сольволитической диссоциации солей. Рассмотрены основные структурные и сольватационные факторы, оказывающие влияние на спектральные характеристики и устойчивость химических форм дипирролилметенов.

С использованием метода электронной спектроскопии и калориметрии титрования изучены особенности процессов комплексообразования ацетатов меди(II), кобальта(II), цинка(II), никеля(II) и кадмия(II) с гексаметилзамещенным дипирролилметеном; определен состав образующихся комплексных частиц, стехиометрия и термодинамические характеристики реакций (K° , ΔH° , ΔS°). Выявлены ряды термодинамической устойчивости однотипных по составу комплексов:



На основании достаточно высокой чувствительности (до $1.1 \cdot 10^{-9}$ моль/л) спектрофотометрического определения катионов M^{2+} в составе устойчивых комплексов обоснована перспективность использования гексаметилзамещенного дипирролилметена в качестве эффективного аналитического агента; разработаны новые тест-системы для обнаружения и экспресс анализа микроколичеств ионов Hg^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} и Ni^{2+} в виде наборов индикаторной бумаги и эталонных растворов с активным компонентом – хромофорным сенсором на основе дипирролилметена, отличающиеся высокой чувствительностью, низкой материалоемкостью и простотой применения.

Проведено исследование нового синтезированного алкилзамещенного 3,3'-бис(дипирролилметена) методами ИК, ЯМР 1H , электронной спектроскопии. Показано, что введение жесткого ацетиленового спейсера: обеспечивает линейную структуру лиганда; вызывает рост слабопольного сдвига сигналов протонов $\delta(NH)$ и $\delta(N^+H)$ в спектрах ЯМР 1H ; уменьшение частоты валентных колебаний ν_{N-H} в ИК-спектрах солей и уменьшение аукохромного воздействия протона на хромофорные системы, выражаемое гипсохромным сдвигом первой интенсивной полосы в электронных спектрах $H_2L \cdot 2HBr$ в органических растворителях.

Исследованы протолитические равновесия в водных растворах этилендиамин- N,N' -диуксусной- N,N' -дипропионовой и этилендиамин- N,N,N',N' -тетрапропионовой кислот при 298.15K и значениях ионной силы $I = 0.1, 0.5, 1.0$ (KNO_3). Рассчитаны значения концентрационных и термодинамических констант ступенчатой диссоциации указанных комплексонов. Измерены тепловые эффекты взаимодействия растворов гексаметилендиамин- N,N,N',N' -тетрауксусной кислоты с растворами азотной кислоты и гидроксида калия при температуре 298.15K и значениях ионной силы 0.1, 0.5, 1.0 (KNO_3), и определены тепловые эффекты реакций протонирования и нейтрализации этого комплексона. Рассчитаны стандартные термодинамические характеристики (pK° , ΔG° , ΔH° , ΔS°) исследованных реакций. Полученные результаты сопоставлены с соответствующими данными для ряда родственных соединений с учётом специфики строения диаминных комплексонов.

При 298.15K измерены энтальпии растворения L-серина и L-глутамина в воде и водных растворах гидроксида калия. На основании измерений впервые

определены величины стандартных энтальпий образования указанных аминокислот и продуктов реакций их диссоциации и протонирования в водном растворе. Изучены процессы комплексообразования L-серина и L-лейцина с ионами кальция в водном растворе при 298.15 К и значениях ионной силы $I = 0.5, 1.0, 1.5$ (KNO_3). Установлено образование нормальных и протонированных комплексов состава CaL^+ и CaHL^{2+} . Рассчитаны значения концентрационных и термодинамических констант устойчивости комплексов кальция с L-серином и L-лейцином.

Измерены тепловые эффекты взаимодействия растворов $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ с растворами β -аланина и D,L- α -аланил-D,L- α -аланина прямым калориметрическим методом при температуре 288.15, 298.15, 308.15 К и значениях ионной силы 0.25, 0.50, 0.75 (KNO_3). Из калориметрических измерений рассчитаны тепловые эффекты образования моно- и бис-комплексов цинка(II) с указанными лигандами. Экстраполяцией на нулевую ионную силу получены стандартные значения тепловых эффектов реакций образования комплексов ZnL^+ и ZnL_2 .

Прямым калориметрическим методом измерены тепловые эффекты реакций образования комплексов цинка(II) и никеля(II) с малеиновой кислотой при 298.15 К в интервале значений ионной силы 0.1–1.0 (NaNO_3). Рассчитаны значения тепловых эффектов исследованных равновесий при стандартных условиях.

Калориметрическим методом впервые исследованы координационные равновесия в системе кадмий – этилендиамин- N,N' -диянтарная кислота. При 298.15 К и $I=0.5, 1.0$ и 1.5 (KNO_3) измерены тепловые эффекты взаимодействия растворов нитрата кадмия с растворами комплексона. Определены тепловые эффекты реакций образования нормального и протонированного комплексонатов, и рассчитаны стандартные термодинамические характеристики ($\lg K^\circ$, ΔG° , ΔH° , ΔS°) исследованных равновесий.

Определены тепловые эффекты реакции кислотной диссоциации глицина и реакций образования моно- и бис-глицинатных комплексов серебра(I) в водно-этанольном растворителе переменного состава при ионной силе 0,1 (NaClO_4) и температуре 298 К. По литературным данным о константах кислотно-основных равновесий глицина и устойчивости его комплексов с Ag^+ в водно-этанольном растворителе были рассчитаны значения $\Delta_{\text{tr}}G_r^\circ$ и энтропийная составляющая энергии Гиббса процессов. Установлено, что как для реакции диссоциации глицина, так и для реакций образования комплексов серебра(I) с глицинат-ионом изменение

энергии Гиббса переноса в водно-этанольном растворителе определяется в основном энтропийной составляющей.

Определены энергии Гиббса переноса глицина из воды в водно-диметилсульфоксидные растворители переменного состава при 298 К методом распределения вещества между двумя несмешивающимися фазами. Установлено, что увеличение содержания диметилсульфоксида в растворе от 0.0 до 0.4 мол. долей приводит к росту значений $\Delta_{tr}G^\circ$ глицина от 0.0 до 7.43 кДж/моль.

С использованием литературных данных по сольватации протона и константам кислотной диссоциации глицина рассчитаны значения ΔG° пересольватации глицинат-иона в водно-диметилсульфоксидных растворителях. Установлено, что при повышении концентрации ДМСО в растворе до 0.4 мол. долей увеличение энергии Гиббса переноса глицинат-иона из воды в водные растворы диметилсульфоксида составляет 26.77 кДж/моль. Показано, что значительный рост энергии Гиббса пересольватации глицинат-иона определяется, главным образом, энергетической составляющей процесса, которая при обогащении раствора диметилсульфоксидом частично компенсируется энтропийным вкладом.

Методом потенциометрического титрования с использованием пары стеклянный-хлорсеребряный электрод определены константы устойчивости моно-комплексов ионов никеля (II) с малеиновой кислотой в водно-этанольных растворах с различным содержанием этанола при ионной силе 0.1, на фоне перхлората натрия и температуре 298 К. Установлено, что с увеличением содержания этанола в растворителе от 0.0 до 0.7 мольных долей рост константы устойчивости моно-комплекса никеля(II) с малеиновой кислотой составляет 1.09 логарифмических единиц. Проведен анализ сольватационных вкладов участников изучаемого равновесия в изменение энергии Гиббса реакции. Сделано предположение, что изменение энергии Гиббса пересольватации лиганда в водно-этанольном растворителе превышает ΔG° пересольватации комплексной частицы и, таким образом, вносит основной вклад в изменение ΔG° реакции.

Результаты выполненных исследований позволяют в настоящее время искать пути совершенствования физико-химических свойств металлокомплексов,

образованных биологически активными лигандами и их структурными аналогами. Так, получена новая информация о концентрационной зависимости термодинамических характеристик 27 протолитических и координационных равновесий с участием L-лейцина, L-серина, L-глутамина, β -аланина, D,L- α -аланил-D,L- α -аланина, малеиновой, этилендиамин-N,N'-диуксусной-N,N'-дипропионовой, этилендиамин-N,N,N',N'-тетрапропионовой, этилендиамин-N,N'-диянтарной и гексаметилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислот, и впервые определить стандартные термодинамические характеристики ($\lg K^\circ$, ΔG° , ΔH° , ΔS°) соответствующих реакций. Данные по исследованным комплексонам, аминокислотам и дикарбоновым кислотам составляют основу их применения в координационной и аналитической химии, электрохимии, биохимии, фармакологии, токсикологии. В частности, результаты могут быть использованы при разработке препаратов для биохимической регуляции процессов обмена веществ в организме, катализаторов и ингибиторов окислительно-восстановительных реакций, сенсibilизаторов для фотодинамической терапии онкологических заболеваний.

Обнаруженные закономерности используются в образовательном процессе, в частности, при проведении лекционных, практических и лабораторных занятий по дисциплинам «Химия координационных соединений», «Основы координационной и супрамолекулярной химии», «Аналитическая химия», а также ряда специальных и элективных курсов магистратуры Ивановского отделения Высшего химического колледжа РАН.

С целью рассмотрения основных понятий координационной и супрамолекулярной химии, изучения представителей отдельных классов координационных соединений, их номенклатуры, параметров химического связывания в молекулах, их геометрической конфигурации, видов изомерии, ознакомления с основными физико-химическими методами исследования строения и свойств координационных и супрамолекулярных соединений, методиками их синтеза, очистки и идентификации, освоения и углубления знаний по термодинамическому и кинетическому описанию реакций комплексных частиц, формированию у будущих специалистов представлений об использовании

координационных и супрамолекулярных соединений в различных областях человеческой жизни, современной науки и техники, была разработана учебная программа курса «Основы координационной и супрамолекулярной химии». Этот курс предназначен для аспирантов (специальности 02.00.01 Неорганическая химия, 02.00.02 Аналитическая химия, 02.00.03 Органическая химия, 02.00.04 Физическая химия) и студентов старших курсов (направления «Химия» и «Химическая технология и биотехнология»), специализирующихся в области координационной и супрамолекулярной химии.

Для активизации научно-исследовательской деятельности учащихся средних учебных заведений в области химии, создания возможности для учащихся проявить свои творческие способности, реализовать научные и познавательные интересы, ознакомиться с современными проблемами химии, создать фундамент своего будущего обучения в ВУЗе и работы в интересующей области, были разработаны научно-методические материалы по организации II Областного конкурса юных химиков среди учащихся средних школ г. Иванова и Ивановской области.

В целях активизации научно-исследовательской деятельности молодых ученых и создания условий для расширения связей между различными научными направлениями, разработаны научно-методические материалы по организации IV Региональной конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем», которая была проведена 17–20 ноября 2009 г. по следующим научным направлениям: 1) теоретические и экспериментальные исследования растворов, сольватация, комплексообразование, реакционная способность; 2) гетерогенные системы и нелинейные процессы в химии и химической технологии; 3) нанохимия и наноматериалы.

Подготовлена к изданию рукопись учебного пособия «Руководство к практическим работам по общей и неорганической химии. Часть 1» с грифом Учебно-методического объединения по образованию в области химической технологии и биотехнологии «Допущено в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по химико-технологическим специальностям и направлениям».

Таким образом, наряду с формированием фундаментальных физико-химических закономерностей взаимовлияния природы комплексообразователя, лиганда и сольватного окружения в растворах на тип, устойчивость и свойства широкого ряда координационных соединений с биологически активными лигандами и их структурными аналогами, результаты работы развивают систему индивидуальной подготовки научных и научно-педагогических кадров высшей квалификации, молодых ученых, аспирантов, студентов и учащихся средних школ, способных работать в междисциплинарных областях науки и владеющих фундаментальными знаниями в области важнейших свойств соединений, экспериментальными методами исследования этих свойств, новейшими приемами и методами молекулярного дизайна и направленного синтеза новых соединений и материалов с заранее заданными свойствами.