

Основные результаты, полученные по 3 этапу

В результате проведенных исследований и научно-методических разработок по 3-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.

Синтезированы и исследованы спектральными методами (ИК, ^1H ЯМР, UV-VIS, флуоресцентная спектроскопия) дигидробромиды семи новых алкилзамещенных 3,3'-*бис*(дипирролилметенов) с варьируемым числом (от 4 до 10) алкильных заместителей, среди которых в молекуле алкилированного лиганда один из атомов водорода центрального 3,3'-метиленового спейсера замещен на фенильную группу.

Разработаны методики синтеза цинковых комплексов синтезированных лигандов.

Установлено влияние природы растворителя на спектральные и фотофизические характеристики 3,3'-*бис*(дипирролилметенов) и их геликатов, оценен ауксохромный эффект протона и катиона металла на хромофорные системы молекул.

Путем варьирования свойств растворителя установлены основные закономерности влияния особенностей сольватации на хромофорные свойства и устойчивость линейных олигопирролов в растворах.

По результатам спектрофотометрических, ИК- и ЯМР-исследований проанализировано влияние степени метилирования 3,3'-*бис*(дипирролилметенов) на основность лигандов и устойчивость образующихся комплексов цинка(II).

Выявлены корреляции спектральных характеристик с константами координационных взаимодействий лигандов, позволяющие осуществлять качественный прогноз устойчивости дигидробромидов новых структурно-родственных 3,3'-бис(дипирролилметенов) и их координационных соединений с цинком(II) по данным ЯМР ^1H и ИК-спектроскопии.

Калориметрическим методом измерены энтальпии растворения жидкого окситрихлорида ванадия(V) в разбавленных растворах гидроксида натрия при температуре 298.15K и значениях ионной силы 0.3, 0.5, 1.0, 1.5 моль/л (NaClO_4). Рассчитаны стандартные энтальпии образования жидкого VOCl_3 и иона HVO_4^{2-} в водном растворе.

Измерены энтальпии растворения кристаллического дигидрата метаванадата натрия в растворах хлорной кислоты и перхлората натрия в интервале значений ионной силы 0.3–1.0 моль/л. Рассчитаны стандартные энтальпии образования кристаллического $\text{NaVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и иона VO_2^+ в водном растворе.

При 298.15K измерены энтальпии растворения малоновой кислоты в водных растворах хлорной кислоты и перхлората натрия при $I=1.0, 1.5, 2.0, 2.5$ моль/л. На основании выполненных измерений и результатов калориметрических исследований соответствующих протолитических и координационных равновесий определены величины стандартных энтальпий образования малоновой кислоты и продуктов реакций её диссоциации и комплексообразования с ионами VO_2^+ и Co^{2+} в водном растворе.

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

Методом потенциометрического титрования изучены процессы комплексообразования L-гистидина и D,L-фенилаланина с ионами кальция в водном растворе при 298.15 K 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-гистидином и D,L-фенилаланином.

Синтезированы, очищены, выделены, охарактеризованы ЭСП, ИК-спектроскопией 5,10,15,20-тетра(пиридил-4')порфин (*пара*-изомер, $\text{H}_2\text{TPy}[4]\text{P}$) и 5,10,15,20-тетра(пиридил-3')порфин (*мета*-изомер, $\text{H}_2\text{TPy}[3]\text{P}$), а также их кобальтовые(II), медные(II) и цинковые комплексы. Методом циклической вольтамперометрии проведено сравнительное исследование электрохимических и электрокаталитических свойств 5,10,15,20-тетра(пиридил-4')порфина (*пара*-изомер, $\text{H}_2\text{TPy}[4]\text{P}$) и 5,10,15,20-тетра(пиридил-3')порфина (*мета*-изомер, $\text{H}_2\text{TPy}[3]\text{P}$), а также их металлокомплексов с Co(II), Cu(II), Zn(II) в 0.1М КОН. Установлено влияние положения гетероатома в пиридильных фрагментах и природы иона-комплексобразователя на характер циклических I-E-кривых, значения редокс-потенциалов и электрокаталитическую активность соединений в реакции ионизации молекулярного кислорода.

Разработаны научно-методические материалы по курсам «Общая и неорганическая химия», «Основы координационной и супрамолекулярной химии» и ресурсы для информационного сайта НОЦ «Теоретическая и экспериментальная химия».

Таким образом, полученные результаты способствуют развитию высокоэффективной целостной системы подготовки высококвалифицированных специалистов в области современной неорганической, координационной, супрамолекулярной и аналитической химии.