

На правах рукописи



Сотникова Юлия Андреевна

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КРАУНСОДЕРЖАЩИХ
ПОЛИГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ**

02.00.03 – органическая химия

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2015

Работа выполнена на кафедре химии нефти и органического катализа Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент
Луковская Елена Владимировна

Научный консультант:

доктор химических наук
Федоров Юрий Викторович

Официальные оппоненты:

Горбунова Юлия Германовна
доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник ФГБУН «Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН»

Ширинян Валерик Зармирович
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник ФГБУН «Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН»

Ведущая организация:

ФГБОУ ВПО «Московский Государственный Университет дизайна и технологии»

Защита состоится « 30 » октября 2015 г. в 11:00 часов на заседании диссертационного совета Д 501.001.97 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, аудитория 446.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова по адресу: г. Москва, Ломоносовский проспект, д. 27 и на сайте Химического факультета <http://www.chem.msu.ru>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2015 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 501.001.97
кандидат химических наук



Синикова Н.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В последние два десятилетия работы, связанные с разработкой химических сенсоров для мониторинга окружающей среды, биохимических анализов вызывают большой интерес, особенно в связи с востребованностью портативных устройств, пригодных для проведения измерений вне лабораторий. В химических сенсорах процесс взаимодействия определяемого вещества с рецепторным фрагментом молекулы оказывает влияние на сигнальный фрагмент, изменение свойств которого может быть зарегистрировано с помощью различных физико-химических методов. От строения и природы рецепторного и сигнального фрагментов, входящих в состав сенсорной молекулы, зависит то, какие характеристики молекулы будут меняться при взаимодействии с анализируемым веществом и какие физико-химические методы могут быть использованы для проведения анализа. В миниатюрных сенсорных устройствах чаще всего используются сенсорные молекулы, которые могут изменять или оптические, или электрохимические характеристики. Способность сенсорной молекулы к одновременному изменению нескольких физико-химических характеристик при взаимодействии с определяемым веществом могла бы повысить точность и селективность определения. Однако примеры соединений, которые при связывании, например, с катионами металлов демонстрируют одновременные и явно выраженные изменения оптических и электрохимических характеристик, т.е. проявляют свойства мультипараметрических сенсоров, весьма немногочисленны. Важной задачей при создании молекулярных устройств сенсорного типа является поиск новых рецепторных молекул, в которых сочетание сигнального фрагмента и рецептора обеспечивает значительный оптический и/или электрохимический отклик при высокой селективности комплексообразования. Основная фундаментальная проблема, решение которой требуется при разработке дизайна молекул, проявляющих свойства мультипараметрических сенсоров, заключается в необходимости установления связи между структурой рецептора и его сенсорными свойствами.

Цель работы. Целью настоящей работы явилась разработка методов синтеза полигетероциклических производных донорно-акцепторного типа, содержащих краун-эфирный и различные гетероциклические фрагменты, изучение процесса комплексообразования полученных соединений с катионами металлов, а также влияния структурных особенностей соединений на возникающие оптические и электрохимические эффекты при комплексообразовании.

Научная новизна и практическая значимость работы.

- Разработаны методы синтеза неописанных ранее донорно-акцепторных моно- и дитопных полигетероциклических систем, содержащих 15-краун-5-эфирный фрагмент, и исследованы их оптические и электрохимические свойства.
- Предложена структура и проведен синтез краунсодержащего бензотиазольного красителя, содержащего тиофеновую цепочку, показано, что он является мультипараметрическим сенсором с оптическим и электрохимическим откликом на катионы магния.
- Впервые разработаны условия получения смешанного Zn(II)–Ca(II) комплекса на основе азакраунсодержащего имидазофенантролина, определены значения констант устойчивости моноядерных комплексов.
- Исследована кинетическая стабильность имидазофенантролиновых комплексов меди (II) в зависимости от структуры лигандов. Обнаружен процесс самопроизвольного темнового и фотоиндуцированного восстановления комплексов меди (II) до комплексов меди (I) в случае лигандов донорно-акцепторного типа.
- Установлено, что модификация поверхности полупроводниковых оксидов цинка и олова в составе газового сенсорного элемента с помощью тетрааифульваленсодержащего красителя позволяет улучшить характеристики сенсора по отношению к NO₂.

Полученные в работе соединения могут быть использованы в качестве химических мультипараметрических сенсоров на катионы металлов различной природы, а также в составе газовых сенсоров на основе полупроводниковых оксидов цинка и олова.

Личный вклад автора. Автор диссертации участвовал в анализе литературных данных, обсуждении задач, решаемых в диссертационной работе, подготовке и проведении экспериментов, интерпретации полученных результатов и их обобщении, формулировке основных научных выводов, а также в написании научных публикаций и представлении докладов по теме диссертации на конференциях различного уровня.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 11-03-12111 ОФИ М, 12-03-00707, 14-03-93105, Госконтракта ФЦНТП №02.513.11.3208, Госконтракта Министерства образования и науки РФ, GDRI № 93 PHENICS “Photoswitchable Organic Molecular Systems and Devices”.

Автор выражает особую благодарность проф., д.х.н. Анисимову А.В., проф., д.х.н. Федоровой О.А., к.х.н. Бобылевой А.А., к.х.н. Хорошутину А.В., к.х.н. Рахманову Э.В., к.х.н. Вацуро И.М., к.х.н. Моисеевой А.А., к.х.н. Кардашевой Ю.С., проф., д.х.н. Румянцевой М.Н., проф., д.х.н. Гаськову А.М. (Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова), к.х.н. Новикову В.В., д.х.н. Перегудову А.С., к.х.н. Долганову А.В. (ИНЭОС РАН), Prof. F. Fages, Dr. A. D’Aleo (Université de la Méditerranée, Marseille, France) за помощь при выполнении работы на различных её этапах.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 6 статей (из них 3 статьи в журналах из списка ВАК) и тезисы 4 докладов.

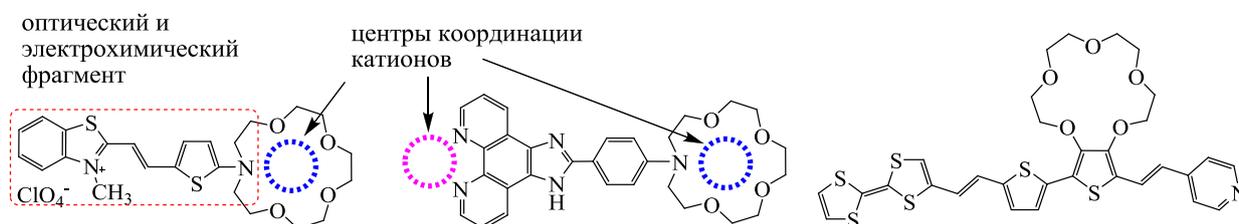
Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на конференциях: «II Международная молодежная школа-конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов» (Туапсе, Россия, 2010), «IV Международная молодежная школа-конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов» (Туапсе, Россия, 2012), 6th International Symposium «Supramolecular Systems in Chemistry and Biology» (Страсбург, Франция, 2012), V Международная конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов, посвященная 290-летию основания Российской академии наук (Туапсе, Россия, 2014).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка литературы и приложения. Материал диссертации изложен на 208 страницах машинописного текста, содержит 12 таблиц, 45 рисунков, 17 схем и 75 рисунков в приложении. Список цитируемой литературы включает 205 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В настоящей диссертационной работе синтезированы соединения, которые могут быть использованы в качестве активных компонентов сенсоров, демонстрирующих оптический, электрохимический и электрический эффект при детектировании определяемого вещества. Нами были синтезированы и изучены 3 типа соединений (схема 1):

Схема 1.



Краунсодержащие бензотиазолиевые красители сочетают в своем составе краун-эфирный макроцикл в качестве рецептора и сопряженные с ним фрагменты, демонстрирующие оптический и электрохимический отклик на комплексообразование. Во втором типе соединений основным фрагментом является имидазофенантролин, который наряду с краун-эфиром также может координировать катионы металлов. Таким образом, соединения данного типа являются дитопными рецепторами. Сочетание в составе одной молекулы центров координации,

обладающих различной селективностью, позволяет получать лиганды, в которых можно добиться соединения различных по природе катионов металлов. Возможность сочетания различных ионов в составе комплекса позволяет создавать системы, в которых реализуется эффективный перенос энергии или электрона.

Ещё одним направлением исследований явилась разработка элементов электрических сенсоров для определения газов. Для этих целей нами были получены производные 1*H*-имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролина и пиридина.

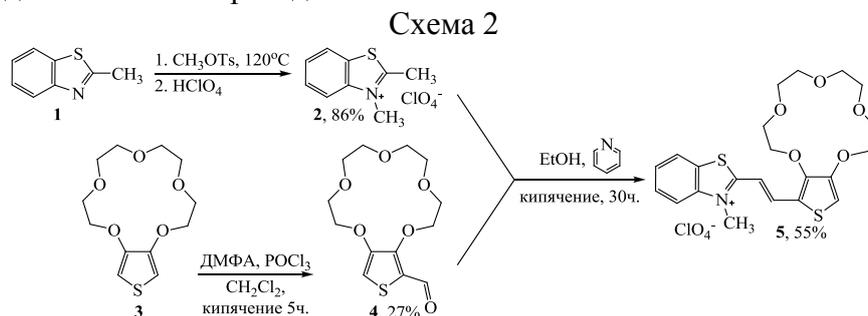
Таким образом, предметом синтеза и исследования в настоящей работе явились молекулярные мультипараметрические сенсоры на основе краунсодержащих полигетероциклических производных.

Все полученные соединения оригинальны и их получение потребовало разработки соответствующих синтетических подходов.

1. Синтез лигандов

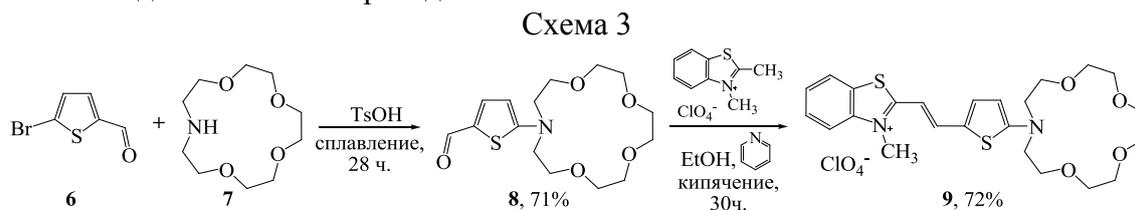
1.1. Синтез лигандов на основе бензотиазола

Синтез соединения **5** был проведен по схеме 2.



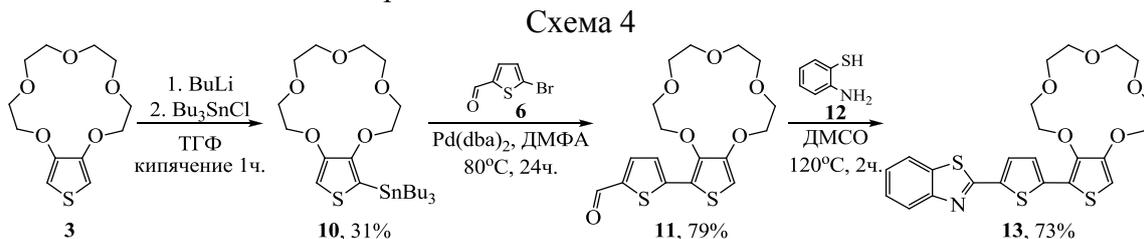
Перхлорат бензотиазолия **2** был получен из 2-метилбензотиазола **1** кипячением с метилтозилатом и последующим высаживанием хлорной кислоты из метанольного раствора. Формилирование краунированного тиофена **3** проводилось по реакции Вильсмейера. Целевое соединение **5** с выходом 55% было получено конденсацией перхлората бензотиазолия **2** и альдегида **4** под действием пиридина в спирте. На основании значения константы спин-спинового взаимодействия протонов при двойной связи, равного 15.5 Гц, можно утверждать, что соединение было получено в виде *E*-изомера.

Синтез соединения **9** был проведен по схеме 3.



5-Бромтиофен-2-карбальдегид **6** был аминирован краун-эфиром **7** в присутствии паратолуолсульфокислоты. В результате реакции было получено соединение **8**, которое при конденсации с перхлоратом бензотиазолия **2** дало целевой продукт **9** с выходом 72%. На основании значения константы спин-спинового взаимодействия протонов при двойной связи, равного 16.4 Гц, можно утверждать, что соединение **9** было получено в виде *E*-изомера.

Синтез соединения **13** был проведен по схеме 4.



На тиофен **3**, аннелированный по положениям 3 и 4 15-краун-5 эфиром, действовали последовательно *n*-бутиллитием и хлоридом трибутилолова при -78°C . С выходом 31% был получен станнан **10**, который был введен в реакцию кросс-сочетания по методу Стилле с 5-бромтиофен-2-карбальдегидом **6**. В качестве катализатора использовали дибензилиденацетон палладия. Продукт реакции **11** с выходом 79% был выделен с помощью колоночной хроматографии. Реакция альдегида **11** с 2-аминобензотиолом **12** даёт продукт реакции **13** с выходом 73%, который был выделен с помощью колоночной хроматографии.

1.2. Синтез производных 1*H*-имидазо[4,5-*f*][1, 10]фенантролина **14-21**, **24**, **27**

Производные фенантролина **14-21** были синтезированы по общей методике, включающей кипячение в ледяной уксусной кислоте в течение 4-8 часов соответствующих альдегидов с 1,10-фенантролин-5,6-дионом (**23**), предварительно полученным из 1,10-фенантролина **22** кипячением в смеси концентрированных азотной и серной кислот в присутствии KBr (схема 5, таблица 1). Нейтрализация реакционной смеси водным аммиаком привела к выпадению целевых продуктов в виде окрашенных осадков.

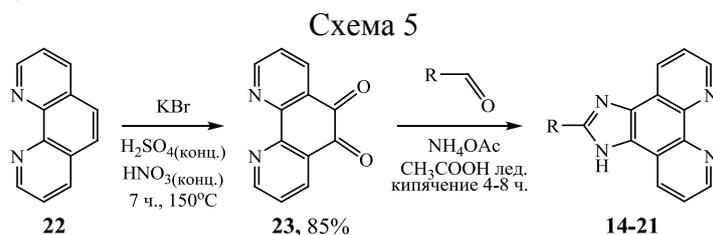


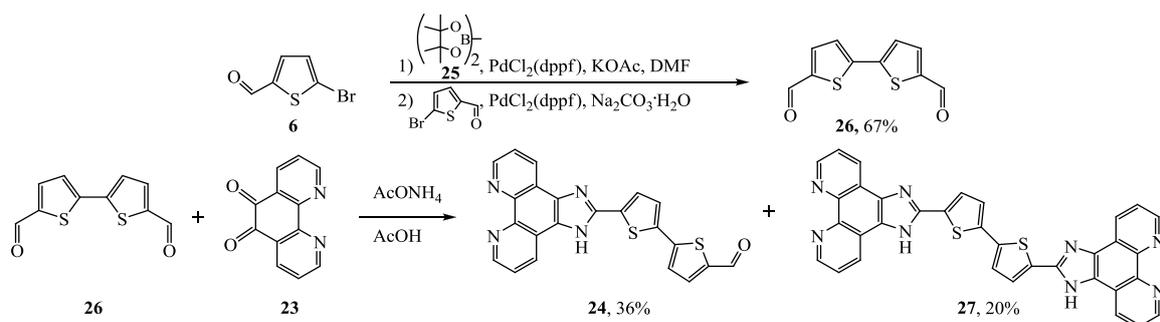
Таблица 1. Синтезированные производные фенантролина (схема 5): структурная формула заместителя R, выход реакции, результаты масс-спектрометрии.

№ соединения	R	Выход, %	[M] ⁺ , m/z
14		89	302
15		77	384
16		40	493
17		99	575
18		85	296
19		76	339
20		73	546
21		46	514

В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C полученных соединений присутствуют все необходимые сигналы.

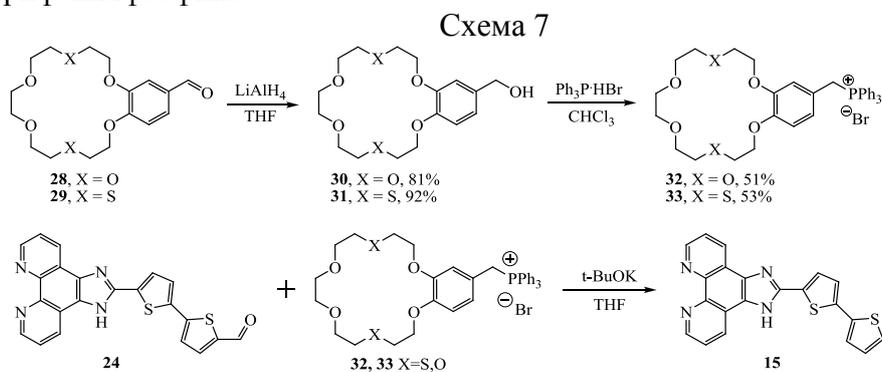
Кроме того, нами был синтезирован перспективный прекурсор **24** (схема 6) для дальнейшего получения на его основе различных мультипараметрических сенсоров.

Схема 6

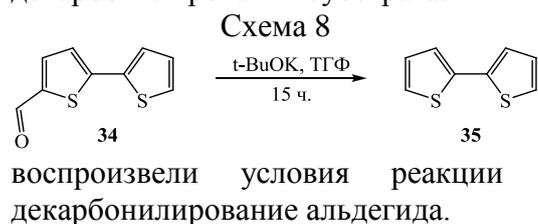


2,2'-бифтиофен-5,5'-дикарбальдегид **26** был получен из 5-бромтиофен-2-карбальдегида **6** по реакции Сузуки с участием бис(пинаколато)дибора **25**. Соединение **24** получали конденсацией диальдегида **26** с 1,10-фенантролин-5,6-дионом **23**. В качестве побочного был получен продукт присоединения по обеим карбонильным группам **27**. Хотя разделение продуктов было затруднено из-за их низкой растворимости в большинстве органических растворителей, нами были разработаны условия выделения обоих продуктов в чистом виде.

Соединение **24** планировалось вводить в реакцию Виттига с предварительно полученными фосфониевыми солями бензокраун-эфиров (схема 7). Спирты **30** и **31** получали восстановлением альдегидов **28** и **29** действием алюмогидрида лития в ТГФ и далее вводили их в реакцию с гидробромидом трифенилфосфина.



При использовании в качестве основания BuLi, NaN и NaOH в ТГФ образовались сложные смеси, в спектрах ЯМР ^1H которых не были зарегистрированы сигналы, принадлежащие протонам двойной связи, а в спектрах МАЛДИ отсутствовали пики, соответствующие молекулярным ионам целевых продуктов. Применив в качестве основания *t*-BuOK, мы зарегистрировали случай декарбонилирования субстрата.

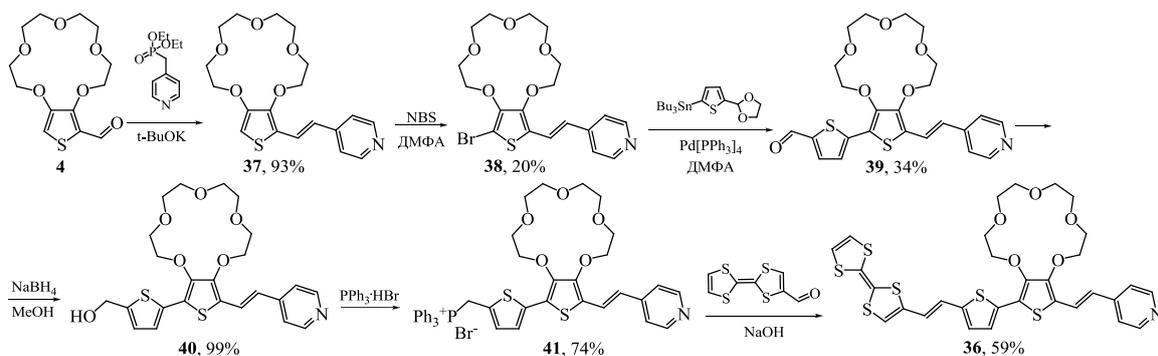


Мы провели модельный опыт для подтверждения возможности подобного отщепления карбонильной группы действием *t*-BuOK в ТГФ (схема 8). Смешав трет-бутилат калия с 2,2'-бифтиофен-5-карбальдегидом, мы воспроизвели условия реакции Виттига. В результате действительно наблюдалось декарбонилирование альдегида.

1.3. Синтез 4-{(E)-2-[16-(5-{(E)-2-[2-(1,3-дитиол-2-илиден)-1,3-дитиол-4-ил]этинил}тиофен-2-ил)-2,3,5,6,8,9,11,12-октагидротиено[3,4-b][1,4,7,10,13]пентаоксациклопентадецин-14-ил]этинил}пиридина **36**

Соединение **36** было получено согласно схеме 9. Методика синтеза была разработана ранее в нашей лаборатории.

Схема 9



Фрагмент ТТФ был введён в молекулу красителя на последней стадии синтеза, поскольку он недостаточно устойчив в некоторых химических реакциях. Конденсация краунсодержащего альдегида **4** с диэтилпиридин-4-илметилфосфонатом по методу Хорнера-Эммонса-Вадстворта привела к получению стирилового производного пиридина **37** строго в транс-конфигурации. Такой вывод был сделан на основании значения константы спин-спинового взаимодействия протонов при двойной связи, равного 16.2 Гц. Бромпроизводное **38**, полученное взаимодействием **37** с NBS, было введено в реакцию по методу Стилле с трибутил[5-(1,3-диоксолан-2-ил)тиофен-2-ил]станнаном. После гидролиза продукта реакции кросс-сочетания соединение **39** было получено с выходом 34%. Восстановление **39** боргидридом натрия и последующее взаимодействие восстановленного продукта **40** с $\text{PPh}_3 \cdot \text{HBr}$ приводит к образованию соединения **41**, которое легко окисляется на воздухе. Полученное соединение без выделения было введено в реакцию Виттига с 2-(1,3-дителиол-2-илиден)-1,3-дителиол-4-карбальдегидом, что привело к образованию конечного продукта **36** с выходом 59%.

2. Оптические, электрохимические свойства и комплексообразование соединений **5**, **9**, **42** и **43**

В настоящей работе мы изучили оптические и комплексообразующие свойства перхлоратов окса- и азаокса-15-краун-5 эфиров 3-метил-2-тиенилвинилбензотиазолия (соединения **5** и **9**, схема 10) и сопоставили их с аналогичными свойствами 2-стирилбензотиазолов, в которых тиофеновое кольцо заменено на бензольное (соединения **42** и **43**, схема 10).

Схема 10

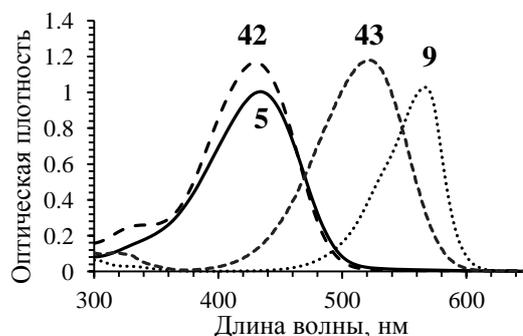
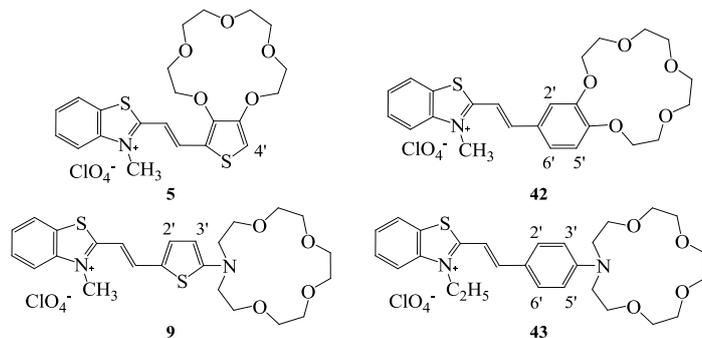
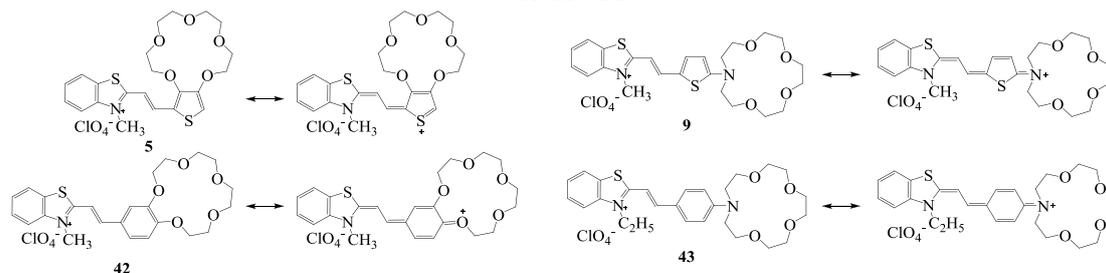


Рисунок 1. Спектры поглощения лигандов **5**, **42** (4×10^{-5} М), **9**, **43** (1×10^{-5} М) в ацетонитриле.

Электронные спектры поглощения бензотиазолиевых красителей **5** и **9** характеризуются наличием длинноволновых полос поглощения (ДПП) с максимумами при $\lambda = 434$ и 567 нм соответственно (рис. 1).

Краситель **9**, отличающийся наличием фенилазакраун-эфирного заместителя в тиофеновом фрагменте, демонстрирует не только большой батохромный сдвиг ДПП, но и более чем трехкратный рост молярного коэффициента экстинкции по сравнению с красителем **5**, что свидетельствует о существенном различии хромофорных систем данных красителей. Действительно, согласно схеме 11, на которой приведены резонансные структуры красителей, в соединении **9** хромофорная система простирается от бензотиазолиевого фрагмента до атома азота фенилазакраун-эфира, тогда как в соединении **5** – только до атома серы тиофенового фрагмента.

Схема 11



2.1. Комплексообразование

2.1.1. Спектрофотометрическое титрование

Процесс комплексообразования был изучен на примере взаимодействия соединений с перхлоратом магния, поскольку размер катиона Mg^{2+} соответствует размеру полостей 15-краун-5-эфира и аза-15-краун-5-эфира, что обеспечивает образование только комплексов состава 1:1. Образование комплексов одинакового типа для лигандов **5**, **9**, **42**, **43** позволило проследить влияние хромофорной части на процесс комплексообразования.

Добавление перхлоратов магния к растворам лигандов **5** и **9** в ацетонитриле приводит к гипсохромному сдвигу ДПП, величина которого достигает 31 нм для **5** и 131 нм для **9** (рис. 2). Для соединений **42** и **43** (рис. 3) соответствующие сдвиги ДПП при комплексообразовании составляют 39 нм и 132 нм (табл. 2). Причиной этого является взаимодействие катионов магния с гетероатомами краун-эфирного фрагмента, что приводит к значительной нейтрализации электронодонорной функции атомов кислорода или азота, непосредственно связанных с хромофорными частями молекул. В результате этого внутримолекулярный перенос заряда при электронном возбуждении хромофора оказывается затруднённым. Дестабилизация возбужденного состояния при комплексообразовании приводит к гипсохромному сдвигу электронного спектра поглощения.

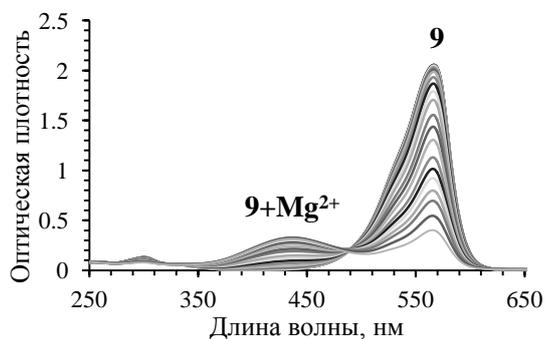


Рисунок 2. Электронные спектры поглощения раствора транс-изомера красителя **9** при различной концентрации $Mg(ClO_4)_2$. Исходная концентрация красителя $C_9 = 2 \cdot 10^{-5}$ М, концентрация перхлората магния изменяется в интервале 0 – 0.5 М. Растворитель – ацетонитрил, $T = 294$ К.

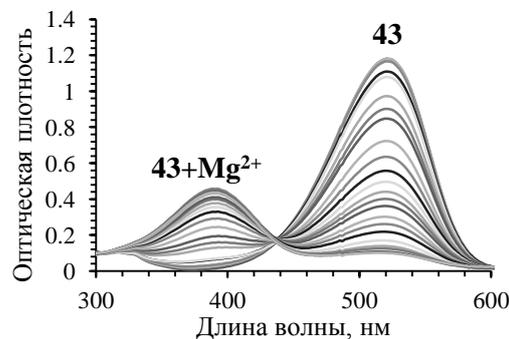
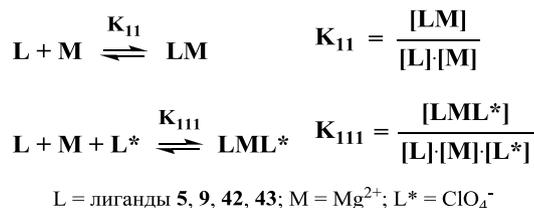


Рисунок 3. Электронные спектры поглощения раствора транс-изомера красителя **43** при различной концентрации $Mg(ClO_4)_2$. Исходная концентрация красителя $C_{43} = 10^{-5}$ М, концентрация перхлората магния изменяется в интервале 0 – 0.25 М. Растворитель – ацетонитрил, $T = 294$ К.

Спектры поглощения лигандов с добавками перхлората магния в возрастающей концентрации были обработаны с помощью программы SpecFit32 с целью нахождения состава и констант устойчивости образующихся комплексов.

Мы предположили, что при высоких концентрациях анион ClO_4^- будет участвовать в процессе комплексообразования, поэтому при расчёте констант устойчивости учитывалась возможность образования комплексов состава LM и LML* согласно следующей схеме:



Полученные значения констант устойчивости представлены в таблице 2. Спектральные изменения, наблюдаемые при добавлении катионов магния к ацетонитрильному раствору лиганда **9** (рис. 2), также указывают на образование комплекса, но их анализ не позволил точно рассчитать константу устойчивости, предположительно из-за ее низкого значения и существенного изменения ионной силы раствора при титровании.

Таблица 2. Оптические характеристики красителей **5**, **9**, **42**, **43** и их комплексов с Mg^{2+} и значения констант устойчивости комплексов $L \cdot Mg^{2+}$ (lgK_{11}), $L \cdot Mg^{2+} \cdot ClO_4^-$ (lgK_{111}) в ацетонитриле.

	$\lambda_{max}^{abs} (\Delta\lambda)$	λ_{max}^{fl}	$\phi^f \times 10^3$	lgK_{11}	lgK_{111}
5	434	548	0.94		
5 · Mg^{2+}	403 (31)	522	1.0	-	2.88 ± 0.02
42	430	543	12		
42 · Mg^{2+}	391 (39)	492	4.7	3.58 ± 0.04	6.6 ± 0.1
9	567	585	6.6		
9 · Mg^{2+}	436 (131)	580	8.9	-	< 2
43	520	596	18		
43 · Mg^{2+}	388 (132)	570	15	-	2.51 ± 0.02

Анализ констант устойчивости, представленных в таблице 2, показывает, что краун-эфирные фрагменты, сопряжённые с тиофеном, существенно теряют сродство к катионам магния, что, по-видимому, связано с существенной делокализацией положительного заряда в молекулах красителей (схема 11).

2.1.2. Масс-спектрометрия с ионизацией электрораспылением

Масс-спектры комплексов были получены с использованием методики ионизации электрораспылением (ИЭР) при атмосферном давлении. В масс-спектрах растворов лигандов и $Mg(ClO_4)_2$ наблюдаются пики, подтверждающие образование комплексов состава 1:1 и 1:1:1 (табл. 3).

Таблица 3. Ионы, обнаруженные в масс-спектрах комплексов лигандов **5**, **9**, **42**, **43** с катионами Mg^{2+} в ацетонитриле (метод ИЭР).

Комплекс	Ионы	m/z
5 + Mg^{2+}	$[5]^+$; $[5 \cdot (Mg^{2+}) \cdot (ClO_4^-)_2]^+$	448; 670
9 + Mg^{2+}	$[9]^+$; $[9 \cdot (Mg^{2+}) \cdot (ClO_4^-)_2]^+$	475; 697
42 + Mg^{2+}	$[42]^+$; $[42 \cdot (Na^+) \cdot (ClO_4^-)]^+$; $[42 \cdot (Mg^{2+}) \cdot (ClO_4^-)_2]^+$	442; 564; 665
43 + Mg^{2+}	$[43]^+$; $[43 \cdot (Mg^{2+}) \cdot (ClO_4^-)]^{2+}$; $[43 \cdot (Mg^{2+}) \cdot (ClO_4^-)_2]^+$	483; 303; 705

2.1.3. Циклическая вольтамперометрия

Значения потенциалов окисления и восстановления лигандов и их комплексов представлены в табл. 4.

Таблица 4. Электрохимические потенциалы (отн. $Ag/AgCl/KCl$ (нас.)) исследуемых соединений в CH_3CN в присутствии 0.1 М Bu_4NClO_4 на стеклоуглеродном электроде; скорость сканирования 200 мВ/с.

Соединение	$E_{восст}, В$	$\Delta E_{восст}, мВ$	$E_{ок}, В$	$\Delta E_{ок}, мВ$
5	-0.68		1.64	
5 · $Mg(ClO_4)_2$	-0.66	20	1.71	70
42	-0.75; -2.25		1.60; 1.74	
42 · $Mg(ClO_4)_2$	-0.66	90	1.49; 1.72	-110
9	-0.83		0.93	
9 · $Mg(ClO_4)_2$	-0.79	40	1.00	70
43	-0.77; -1.26; -2.61		0.54; 0.81; 1.13; 1.81	
43 · $Mg(ClO_4)_2$	-0.56; -1.30	210	0.57; 0.94; 1.33; 2.11	30

На циклических вольтамперограммах лигандов **5**, **9**, **42**, **43** при комплексообразовании наблюдается сдвиг в анодную область как первых пиков восстановления, так и первых пиков окисления, за исключением пика окисления лиганда **42**, сдвигающегося при комплексообразовании в катодную область. Таким образом, при комплексообразовании

происходит облегчение процесса восстановления для всех изученных лигандов и затруднение процесса окисления для лигандов **5**, **9** и **43**. Максимальный электрохимический отклик наблюдался при комплексообразовании лиганда **43** с Mg^{2+} . При замене фенилазакраун-эфирного фрагмента лиганда **43** на бензокраун-эфир (лиганд **42**) изменение потенциала восстановления при комплексообразовании с Mg^{2+} уменьшается до 90 мВ. Для тиофенсодержащих лигандов потенциалы восстановления при комплексообразовании изменяются в меньшей степени. Максимальный электрохимический отклик, наблюдаемый для лиганда **43**, свидетельствует о том, что в данном лиганде при комплексообразовании наиболее значительно меняется распределение электронной плотности, по-видимому, из-за высокой подвижности электронов его хромофорной системы.

2.1.4. 1H ЯМР спектроскопия

Различие в электронном строении соединений **9** и **43** обнаруживается и в спектрах 1H ЯМР (рис. 4). Так, сравнение спектров соединений **9** и **43** указывает на то, что сигналы протонов бензотиазолиевого фрагмента тиеносодержащего красителя сдвинуты в область сильных полей по сравнению с сигналами аналогичных протонов **43**. Значительная разница обнаруживается также между положением N-метильной группы бензотиазола соединения **9** (3.90 м.д.) и N-метиленовой группой в **43** (4.65 м.д.). Данные факты свидетельствуют о меньшей плотности положительного заряда на бензотиазолиевом фрагменте в **9** по сравнению с **43**. В то же время сигналы протонов метиленовых фрагментов азакраун-эфира **9**, напротив, располагаются в более слабых полях, чем аналогичные сигналы протонов в **43**.

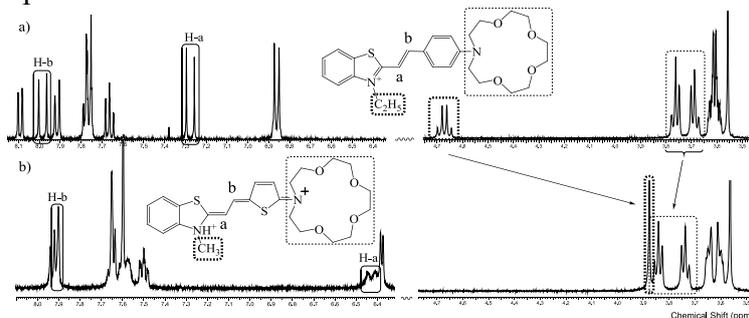


Рисунок 4. 1H ЯМР спектры красителей **43** (а) и **9** (б) в CD_3CN , $[43] = 0.015 M$, $[9] = 0.015 M$, $25^\circ C$.

Добавление катионов металлов к растворам красителей приводит к сдвигу всех сигналов протонов (табл. 5). Этот факт указывает на протекание процесса комплексообразования и демонстрирует электронное сопряжение во всей гетероциклической системе. Азакраунсодержащие лиганды **9** и **43** демонстрируют при комплексообразовании слабополюсные сдвиги положения сигналов протонов различной величины, хорошо согласующиеся с предложенной схемой комплексообразования (рис. 5). Лиганд **9** претерпевает значительную перестройку электронной структуры, что объясняет наблюдаемые спектральные изменения.

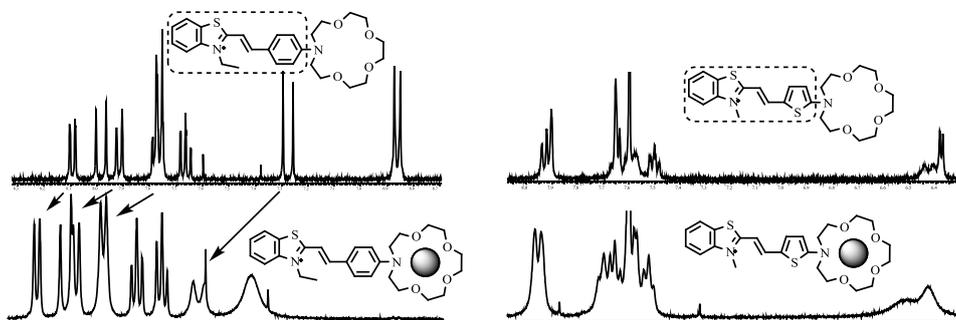


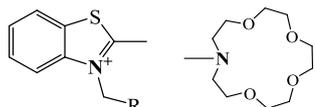
Рисунок 5. 1H ЯМР спектры ароматических частей свободных и связанных лигандов **43** и **9**.

Таблица 5. Сдвиги положений сигналов протонов бензо- и тиенилкраун-эфирной части в ЯМР спектрах ($\Delta\delta = \delta_{\text{комплекс}} - \delta_{\text{лиганд}}$) в процессе комплексообразования красителей **5**, **9**, **42**, **43** с $Mg(ClO_4)_2$ в CD_3CN , $20^\circ C$.

	Краун-эфирная часть				Ароматическая часть
	H- α , α'	H- β , β'	H- γ , γ'	H- ω , ω'	H-4'
$5 \cdot Mg^{2+}$	3.60-4.55 (свободный) \rightarrow 3.95-4.60 (комплекс)				$\Delta\delta$ 0.14

42 ·Mg ²⁺	H-α, α'	H-β, β'	H-γ, γ'	H-ω, ω'		H-2'	H-5'	H-6'
	3.65-4.20 (свободный)→ 3.95-4.70 (комплекс)					Δδ 0.33	Δδ 0.31	Δδ 0.25
9 ·Mg ²⁺	H-α, α'	H-β, β'	H-γ, γ'	H-θ, θ'	H-ω, ω'	H-2'	H-3'	
	3.56-3.85(свободный)→ 3.63-3.87 (комплекс)					Δδ 0.02	Δδ 0.06	
43 ·Mg ²⁺	H-α, α'	H-β, β'	H-γ, γ'	H-θ, θ'	H-ω, ω'	H-2', 6'	H-3',5'	
	3.56-3.76 (свободный)→ 3.83-3.96 (комплекс)					Δδ 0.2	Δδ 0.55	

Данные, представленные в таблице 5, показывают, что более значительный сдвиг сигналов при комплексообразовании наблюдается для лиганда **42**, в то время как сдвиг сигналов протонов в случае комплекса лиганда **9** наименьший. Взаимодействие красителя **9** с катионом металла слабое, в то время как наиболее прочный комплекс образуется в случае лиганда **42**. Полученные данные находятся в соответствии с данными, полученными методом спектрофотометрического титрования.



9 (R=H)	-220ppm	-272ppm
43 (R=Me)	-195ppm	-295ppm

Химические сдвиги в спектрах ЯМР ¹⁵N соединений **9** и **43** указывают на значительную разницу в положениях сигналов ¹⁵N-атомов бензотиазолиевых фрагментов. На основании полученных данных можно предположить наличие большего положительного заряда на N-атоме азакраун-эфирного фрагмента соединения **9** по сравнению

с соединением **43**.

2.1.5. Флуоресценция лигандов **5**, **9**, **42**, **43** и их комплексов

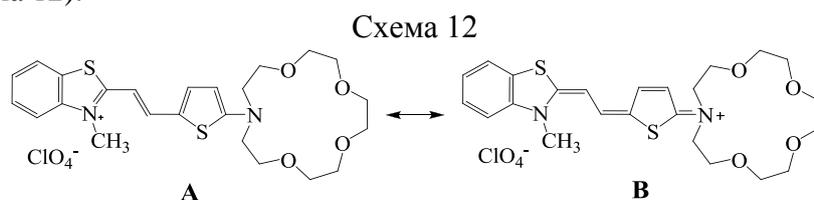
Положения максимумов спектров флуоресценции лигандов **5**, **9**, **42**, **43** и их комплексов с катионами магния в ацетонитриле, а также значения квантовых выходов флуоресценции представлены в таблице 2. Спектры флуоресценции лигандов **9** и **43**, содержащих азакраун-эфирные фрагменты, сдвинуты на 40-50 нм в длинноволновую область по сравнению со спектрами флуоресценции лигандов **5** и **42**, содержащих фрагменты 15-краун-5-эфира. Комплексообразование с катионами магния сопровождается сдвигом максимумов флуоресценции в коротковолновую область, что на качественном уровне совпадает со сдвигами в коротковолновую область длинноволновых полос в спектрах поглощения при комплексообразовании. Однако следует обратить внимание на то, что для комплексов **9**·Mg²⁺ и **43**·Mg²⁺ сдвиги при комплексообразовании в спектрах поглощения составляют 131-132 нм, тогда как в спектрах флуоресценции они составляют всего 5-26 нм. Практически полное отсутствие сдвига в спектре флуоресценции для комплекса **9**·Mg²⁺ может быть объяснено тем, что в возбужденном состоянии разрывается непрочная координационная связь между катионом магния и атомом азота краун-эфира (так называемый процесс рекоординации катиона), что ранее наблюдалось для комплексов красителей, содержащих фенилазакраун-эфирные фрагменты.

Значения величин квантовых выходов флуоресценции как для лигандов, так и для их комплексов достаточно низки. Влияние комплексообразования на величину квантовых выходов флуоресценции в целом невелико, за исключением комплексообразования лиганда **42** с катионами магния, приводящего к уменьшению квантового выхода флуоресценции почти в 3 раза. Для всех соединений возможны следующие основные пути релаксации возбужденного состояния: а) излучательный (флуоресценция), б) безызлучательный (перенос заряда, электрона, ТИСТ-взаимодействия), в) фотохимическая трансформация (цис-транс изомеризация), г) образование триплетного состояния. Известно, что для стироловых производных наиболее эффективным является протекание фотоиндуцированной реакции транс-цис изомеризации, что является одной из причин малоинтенсивной флуоресценции лигандов **5**, **9**, **42**, **43**. Также следует отметить, что флуоресценция тиеносодержащих лигандов **5**, **9** в несколько раз ниже аналогов **42**, **43**. По-видимому, это связано с тем, что дополнительным каналом релаксации возбужденного состояния для лигандов **5**, **9** является путь г), так как известно, что для олиготиофенов с небольшой длиной сопряженной системы (2Т и 3Т) 95-99% молекул в синглетном возбужденном состоянии переходят в триплетное в процессе релаксации.

2.2. Особенности строения и комплексообразования тиеносодержащих лигандов **5**, **9** и лигандов **42**, **43**

Соединения **5**, **9**, **42**, **43** можно рассматривать как соединения донорно-акцепторного типа с различной комбинацией донорных и акцепторных частей. Положительно заряженный бензотиазолиевый фрагмент, общий для соединений **5**, **9**, **42**, **43**, является сильным акцептором, а бензо-, тиено- и азакраун-эфиры являются донорами электронов. Близкие положения полос поглощения лигандов **5** и **42** свидетельствуют о схожести донорных характеристик бензо- и тиенокраун-эфиров. Азакраун-замещённый тиофен в соединении **9** является лучшим донором, чем фенилазакраун-эфир в **43**, чем объясняется то, что длинноволновая полоса поглощения в соединении **9** сдвинута в красную область спектра по сравнению с соединением **43**. Неподелённая электронная пара атома азота азакраун-эфирного фрагмента более полно вовлечена в сопряжение с хромофорной системой, чем аналогичные электронные пары атомов кислорода бензо- и тиенокраун-эфиров. Этим объясняется, почему максимум длинноволновой полосы спектра поглощения соединений **9** и **43** располагается в более длинноволновой области по сравнению с соединениями **5** и **42**.

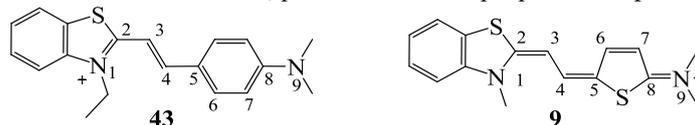
Взаимодействие между донорной и акцепторной частями может вызывать отклонения от плоской конформации молекул. Этот эффект проявляется сильнее в случае анилинов, чем в случае тиофенов. Ионные тиофеновые производные, как правило, являются более плоскими, чем их диметиланилиновые аналоги. В то время как молекула лиганда **43** значительно скручена в растворе, лиганд **9** должен быть конформационно более гибким из-за очень маленького барьера перехода в плоскую конформацию. В результате для соединения **9** в основном состоянии можно ожидать существенный вклад хиноидной резонансной структуры **B**, имеющей плоскую конформацию (схема 12).



Флуоресцентные данные в таблице 2 согласуются с гипотезой о донорно-акцепторном характере красителей **5**, **9**, **42**, **43**. Если в молекулах содержатся достаточно сильные доноры и акцепторы и отсутствуют стерические затруднения, то хромофоры в основном состоянии принимают плоскую конформацию с высоким барьером внутримолекулярного вращения. В возбуждённом состоянии барьер внутримолекулярного вращения снижается и молекулы получают возможность стабилизировать состояние с переносом заряда путём скручивания на 90° (TICT-состояние). Появление TICT-процесса в возбуждённом состоянии является одной из причин низких квантовых выходов флуоресценции красителей **5**, **9**, **42**, **43**.

С помощью программы MORAC-2009, метод РМ-6, мы оптимизировали геометрию молекул красителей **9** и **43**, чтобы проанализировать, какая из форм является более предпочтительной для них. Результаты расчётов длин связей представлены в таблице 6.

Таблица 6. Длины связей в лигандах **9** и **43**, рассчитанные в программе Морас-2009, метод РМ6.



Длина связи, Å	N1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5	C5-C6	C6-C7	C7-C8	C8-N9
9	1.370	1.388	1.396	1.379	1.422	1.378	1.425	1.339
43	1.352	1.425	1.359	1.445	1.414	1.383	1.423	1.398

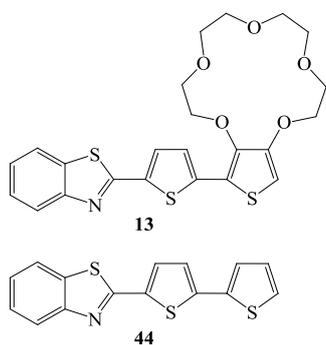
Выраженное альтернирование длин валентных связей в центральном фрагменте лиганда **43** между 1.352-1.359 Å и 1.425-1.445 Å типично для E-изомеров стироловых красителей. В случае лиганда **9** значения длин связей во фрагменте N1-C2-C3-C4 близки друг к другу. Наиболее

короткая связь между С8–N9 указывает на наличие двойной связи между двумя этими атомами. Таким образом, характер распределения длин связей, наблюдаемый для лиганда **9**, соответствует форме **B**, в то время как распределение длин связей для лиганда **43** соответствует структурной модели **A** (схема 12).

Из ^1H ЯМР спектров следует, что сигналы протонов N-алкильных заместителей бензотиазолиевого остатка в соединении **9** существенно сдвинуты в слабые поля по сравнению с соединением **43**. В то же время, сигналы протонов метиленовых групп, связанных с атомом азота азокраун-эфира в соединении **9**, сдвинуты в сильные поля по сравнению с аналогичными сигналами в соединении **43**. Это соответствует высказанному ранее предположению, что лиганд **43** существует преимущественно в конформации **A**, а лиганд **9** – в конформации **B**. По той же причине могут появляться выраженные различия в положениях H-а сигнала в ароматической части ЯМР спектра.

Как было установлено, при замене бензольного кольца на тиофеновое существенно понижается способность красителя к комплексообразованию с катионами металлов. Экспериментальные данные показывают, что в случае бензокраун- и фенилазокраун-эфир содержащих красителей **42** и **43**, положительный заряд локализован в большей степени на бензотиазолиевом фрагменте, в то время как в случае красителей **5** и **9** положительный заряд смещен к тиенил-краун-эфирному фрагменту и азокраун-эфирному фрагменту, соответственно. Локализация положительного заряда на некоторых гетероатомах макроцикла вызывает снижение способности связывать катионы металлов, что является причиной низкой устойчивости комплексов красителей **5** и **9** с катионами магния. Таким образом, небольшие изменения в составе оптического рецептора, а именно замена бензольного кольца тиофеновым, вызывает значительные изменения в их способности к комплексообразованию.

3. Оптические, электрохимические свойства и комплексообразование соединения **13**



Соединение **13**, также, как и соединение **5**, содержит тиенил-краун-эфирный фрагмент в качестве ионофора, однако в отличие от соединения **5** является не катионным красителем, а нейтральной молекулой. Кроме того, в **13** отсутствует двойная С=С связь вокруг которой была бы возможна транс-цис изомеризация. Хромофорная система **13** включает в себя донорную краун-эфирную группу и акцепторный фрагмент бензотиазола, акцепторные свойства которого ниже, чем акцепторные свойства бензотиазоля в соединении **5**. Этим можно объяснить то, что длинноволновая полоса в спектре поглощения соединения **13** смещена гипсохромно по отношению к длинноволновой полосе в спектре поглощения соединения **5**. Мы предположили, что отсутствие положительного заряда у лиганда **13** приведет к увеличению его сродства к катионам магния по сравнению с соединением **5**. Модельное соединение **44**, не содержащее краун-эфирного фрагмента, также использовалось в экспериментах для сравнения.

Электронный переход в соединении **13** наблюдается в ближней УФ области (рис. 6). При добавлении перхлората магния к ацетонитрильному раствору соединения **13** наблюдается гипсохромный сдвиг ДПП, величина которого достигает 43 нм (рис. 6), что свидетельствует об образовании комплекса.

Константа устойчивости образующегося комплекса была рассчитана из данных спектрофотометрического титрования. При расчёте константы устойчивости с помощью программы SpcFit32 учитывалась возможность образования комплекса состава 1:1.

Значение логарифма константы комплексообразования красителя **13** с катионом магния оказалось равным $\log K_{11} = 2.13 \pm 0.04$. Величина константы невелика и примерно на 1.5 порядка ниже, чем соответствующая константа для комплекса **42**·Mg $^{2+}$. Для похожего по структуре лиганда **5** комплекс состава 1:1 обнаружен не был.

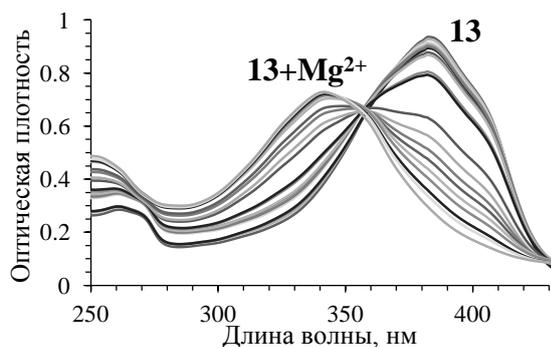


Рисунок 6. Электронные спектры поглощения раствора красителя **13** при различной концентрации $Mg(ClO_4)_2$. Исходная концентрация красителя $C_{13} = 3 \cdot 10^{-5}$ М, концентрация перхлората магния изменяется в интервале 0 – 0.1 М. Растворитель – ацетонитрил, $T = 294$ К.

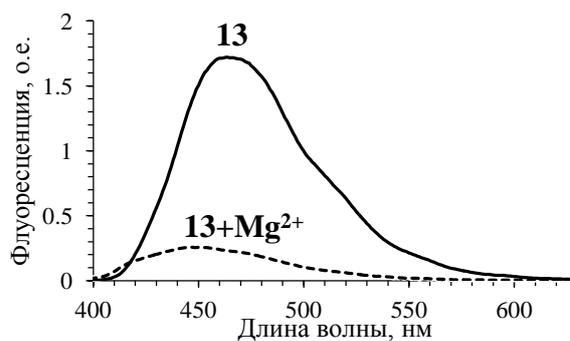


Рисунок 7. Спектры флуоресценции **13** в виде свободного лиганда и комплекса $Mg^{2+} \cdot 13$. Спектры сняты в ацетонитриле. $[13] = 6 \cdot 10^{-6}$ М, $[Mg^{2+}] = 1.4 \cdot 10^{-2}$ М. Возбуждение при 360 нм.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что лиганд **13** с катионом магния образует комплекс «инклюзивного» типа состава 1:1.

Спектры флуоресценции лиганда **13** и его комплекса представлены на рисунке 7. Квантовые выходы флуоресценции составили 0.12 для свободного лиганда и 0.02 для его комплекса, что примерно в 130 раз выше квантового выхода флуоресценции близкого по структуре соединения **5**. Наиболее вероятным путем релаксации возбужденного состояния для лиганда **13**, кроме флуоресценции, также является образование триплетного состояния.

Комплексообразование красителя **13** было также исследовано методом 1H ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии. Координация катионов по краун-эфирному фрагменту приводит к слабопольному сдвигу сигналов протонов всех метиленовых групп, подтверждая расположение катиона в полости краун-эфира.

Следует отметить, что добавление перхлората магния в раствор соединения **44**, не имеющего фрагмента краун-эфира, не приводит к изменениям в спектрах поглощения и ЯМР.

Масс-спектры комплексов были получены с использованием методик ионизации электрораспылением (ИЭР). Раствор смеси лиганда и $Mg(ClO_4)_2$ в масс-спектре демонстрирует пики, подтверждающие образование комплекса состава 1:1.

Электрохимические данные, полученные методом циклической вольтамперометрии, представлены в таблице 7.

Таблица 7. Потенциалы окисления и восстановления соединения **13** и его комплекса с $Mg(ClO_4)_2$, измеренные методом ЦВА (отн. $Ag|AgCl|KCl$ нас.) на SU электрода в CH_3CN в присутствии 0.1 М Bu_4NClO_4 .

Соединение	$E_{восст}, В$	$\Delta E_{восст}, мВ$	$E_{ок}, В$	$\Delta E_{ок}, мВ$
13	-1.68		1.22	
13 · $Mg(ClO_4)_2$	-1.61	70	1.36	140

Уже при добавлении 0.25 эквивалентов $Mg(ClO_4)_2$ в катодной области появляется новый пик с меньшим потенциалом восстановления ($E = -1.61$ В), который соответствует восстановлению образующегося комплекса. Интенсивность данного пика возрастает по мере добавления катионов Mg^{2+} , в то время как интенсивность первого пика восстановления лиганда с $E = -1.68$ В убывает, и при двукратном избытке соли этот пик полностью исчезает. Сдвиг потенциала восстановления в анодную сторону при переходе от лиганда к комплексу составляет ($\Delta E_{восст} = 70$ мВ). Следует заметить, что больший эффект комплексообразования оказывает на потенциал окисления (анодный сдвиг потенциала пика окисления $\Delta E_{ок} = 140$ мВ). Очевидно, это обусловлено тем, что за восстановление в большей степени ответственен бензтиазольный, а за окисление – краунсодержащий фрагмент. Взаимодействие последнего с Mg^{2+} и приводит к значительному сдвигу потенциала окисления. Таким образом, из электрохимических данных можно сделать вывод, что комплексообразование осуществляется по краун-эфирному фрагменту с

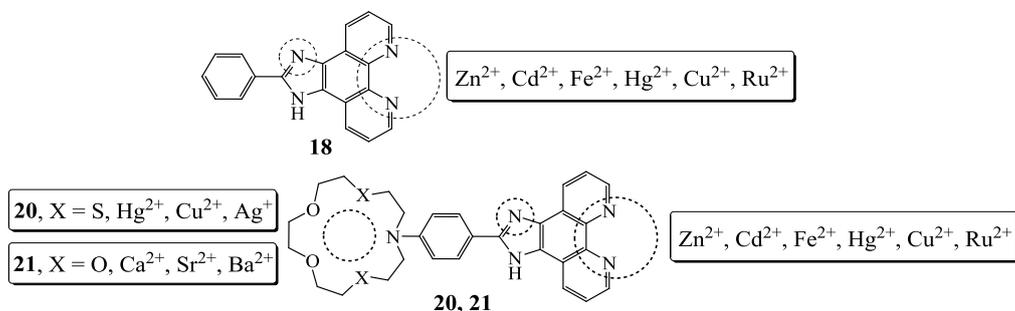
образованием комплекса состава 1:1. Значительная величина сдвига потенциала окисления свидетельствует об образовании достаточно прочного комплекса.

Полученные электрохимические данные находятся в хорошем соответствии с данными, полученными оптическими методами. Это свидетельствует о том, что краситель **13** действительно является мультипараметрическим сенсором на катион Mg^{2+} .

4. Оптические, электрохимические свойства и комплексообразование арил-имидазофенантролинов **18**, **20**, **21**

Благодаря своим оптическим и электрохимическим свойствам, арил-имидазофенантролины играют важную роль в прикладной и медицинской химии. Как известно из литературы, подобные соединения находят применение в качестве лигандов для синтеза металлоорганических комплексов с такими металлами, как Ru(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Mn(II) и некоторыми лантаноидами. Имеются примеры успешного использования металлоорганических комплексов такого типа в нелинейных оптических материалах и различных оптоэлектронных устройствах. В медицинской химии эти лиганды могут выступать в качестве строительных блоков для создания сенсоров на протоны, анионы и катионы, в качестве ДНК-проб или новых терапевтических агентов вследствие возможности интеркаляции с ДНК.

Схема 13



Соединение **18** имеет два координационных центра: атом азота имидазола и атомы азота фенантролина, способные координировать ионы различных металлов и протоны.

Введение краун-эфира в состав фенантролиновых производных **20** и **21** приводит к появлению дополнительного места связывания: азакраун-эфирный фрагмент способен координировать катионы щелочноземельных металлов, в то время как азадитиакраун-эфир обладает сродством к катионам ртути, меди, серебра. Благодаря наличию различных координационных центров, в составе комплекса можно сочетать катионы различных металлов.

4.1. Протонирование соединений **18**, **21**

Добавление хлорной кислоты к раствору соединений **18** и **21** в ацетонитриле сопровождается спектральными изменениями, свидетельствующими об образовании нескольких типов комплексов благодаря координации протонов по фенантролиновому, имидазольному и азакраун-эфирному фрагментам. При титровании ацетонитрильного раствора соединения **18** с концентрацией $1.67 \cdot 10^{-5}$ М хлорной кислотой в интервале от 0 до 1 эквивалента кислоты в спектрах поглощения обнаруживаются до семи четких изобестических точек, что свидетельствует об образовании в этих условиях прочного комплекса преимущественно только одного типа (рис. 8). Мы предположили, что первый протон координируется по фенантролиновому фрагменту, а прочность комплекса обеспечивается тем, что в координации протона участвуют оба атома азота фенантролина. В интервале от 1 до 40 эквивалентов кислоты в спектрах поглощения обнаруживается другой набор изобестических точек, что свидетельствует о переходе в этих условиях монопротонированного комплекса в дипротонированный с координацией второго протона по имидазольному фрагменту (рис. 9).

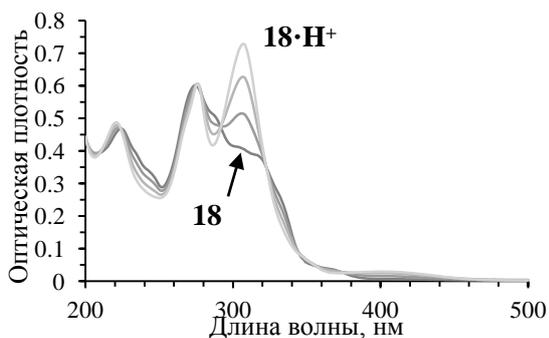


Рисунок 8. Спектры поглощения лиганда **18** ($1.67 \cdot 10^{-5}$ М) в CH_3CN в присутствии от 0 до 1 эквивалента HClO_4 .

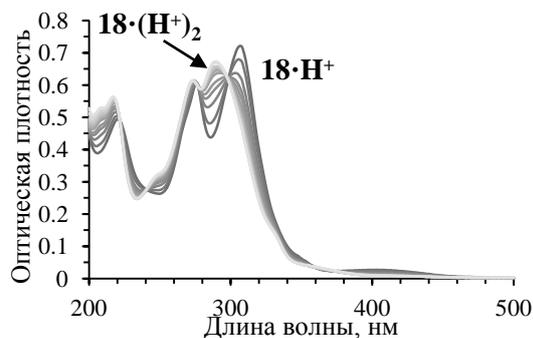


Рисунок 9. Спектры поглощения лиганда **18** ($1.67 \cdot 10^{-5}$ М) в CH_3CN в присутствии от 1 до 40 эквивалентов HClO_4 .

Протонирование соединения **21** также проходит ступенчато, хотя ступени протонирования разделены менее четко, чем в случае соединения **18**. Лиганд **21** координирует три протона – вероятно, сначала протонируются атомы азота фенантролинового фрагмента, также как и в соединении **18**, затем атом азота имидазольной части и в последнюю очередь – атом азота азакраун-эфира. После протонирования азакраун-эфира полоса поглощения комплекса оказывается максимально смещена в коротковолновую область спектра, так как неподелённая электронная пара атома азота переключается с сопряжения с хромофором на образование ковалентной связи с протоном (рис. 10). Такой порядок протонирования подтверждается данными ^1H ЯМР спектроскопии и литературными данными.

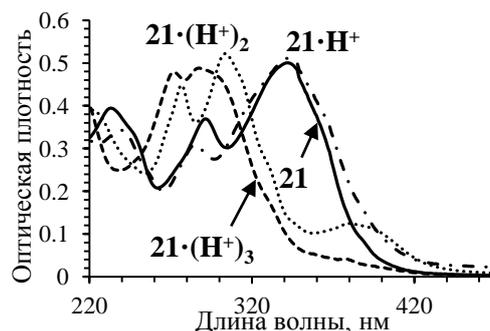


Рисунок 10. Спектры поглощения лиганда **21** и его комплексов $21 \cdot \text{H}^+$, $21 \cdot (\text{H}^+)_2$ и $21 \cdot (\text{H}^+)_3$ в ацетонитриле. Концентрация лиганда и комплексов $1.67 \cdot 10^{-5}$ М.

4.2. Комплексообразование соединений **18**, **21**

Нами был изучен процесс комплексообразования лигандов **18** и **21** с перхлоратами кальция и цинка, поскольку эти катионы играют жизненно важную роль во многих биологических процессах. Отслеживание их гомеостаза в живых системах с помощью подходящей методики имеет большое значение для уточнения их биологических эффектов.

Фрагмент имидазофенантролина является подходящим мостиковым лигандом, имеющим бидентатный координационный центр, обладающий сродством к катионам Zn^{2+} . Фенилазакраун-эфир образует прочные комплексы с катионами Ca^{2+} . В то же время, до настоящего момента не было известно ничего о способности Ca^{2+} связываться по имидазофенантролиновому фрагменту.

4.2.1. Спектрофотометрическое титрование

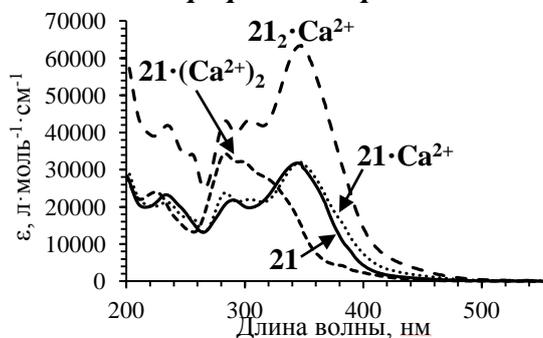


Рисунок 11. Расчётные спектры поглощения соединения **21** и его комплексов состава $21_2 \cdot \text{Ca}^{2+}$, $21 \cdot \text{Ca}^{2+}$ и $21 \cdot (\text{Ca}^{2+})_2$.

При большом избытке катионов кальция спектры поглощения

На рисунке 11 представлены расчётные спектры поглощения лиганда **21** при добавлении в раствор перхлората кальция. Состав комплексов и их константы устойчивости были получены при обработке данных спектрофотометрического титрования с помощью программы SpecFit32. Полученные значения констант устойчивости представлены в таблице 8.

При добавлении перхлората кальция к раствору лиганда **21**, наблюдается небольшой батохромный сдвиг спектров поглощения, что мы связали с координацией катионов по фенантролиновому фрагменту **21**.

сдвигаются гипсохромно, что может быть объяснено координацией катионов по азакраун-эфиру и выключением из сопряжения неподеленной пары электронов атома азота (схема 14).

Наличие в молекулах соединений **18**, **21** фрагментов фенантролина определяет возможность образования комплексов с катионами цинка благодаря их высокому сродству к фенантролину. Поскольку Zn^{2+} не обладает сродством к фенилазакраун-эфиру, схема комплексообразования для обоих лигандов **18** и **21** должна быть одинакова (схема 14). Состав комплексов лигандов **18** и **21** с катионами цинка и их константы устойчивости представлены в таблице 8.

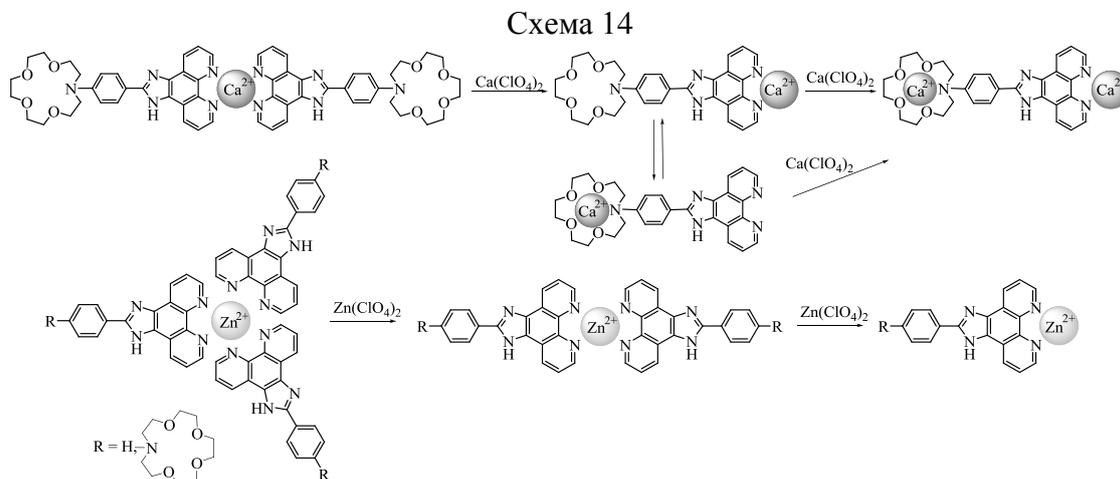


Таблица 8. Значения констант устойчивости комплексов лигандов **18**, **21** с Zn^{2+} , Ca^{2+} .

Лиганд	Константы устойчивости комплексов Zn^{2+} ($L:Zn^{2+}$)			Константы устойчивости комплексов Ca^{2+} ($L:Ca^{2+}$)			Константы устойчивости комплекса $Zn^{2+}-Ca^{2+}$ ($L:Zn^{2+}:Ca^{2+}$)
	LogK ₁₁	Log K ₂₁	LogK ₃₁	LogK ₂₁	LogK ₁₁	LogK ₁₂	
18	6.0	12.7	18.7	11.1	5.4	–	–
21	4.9	13.4	20.0	12.0	5.3	8.0	> 20

Мы изучили возможность получения комплексов соединения **21**, содержащих два различных катиона металлов. Для этой цели сначала был приготовлен цинковый комплекс состава 2 лиганда к 1 катиону. Добавление перхлората кальция к полученному комплексу вызывает гипсохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения цинкового комплекса, что свидетельствует о координации катионов кальция по краун-эфирной части. Положение полосы поглощения смешанного цинк-кальциевого комплекса близко к положению полосы кальциевого комплекса, когда катионы кальция связаны по обоим центрам координации краунсодержащего фенантролинового производного. Этот факт дополнительно подтверждает взаимодействие кальция с краун-эфирным фрагментом и образование смешанного комплекса. Точное значение константы устойчивости смешанного комплекса установить не удалось из-за сложности системы.

4.2.2. Спектроскопия ЯМР

Образование комплексов лиганда **21** с перхлоратами цинка и кальция было изучено с помощью методов ЯМР спектроскопии. Для определения коэффициентов диффузии комплексов в растворе был использован метод диффузионно ориентированной спектроскопии (DOSY). Известно, что прямое определение коэффициентов диффузии затруднительно, особенно в случае заряженных частиц, поэтому нами был использован подход, основанный на сравнении эффективных гидродинамических объёмов комплексов и свободных лигандов. В большинстве случаев в растворе наблюдалось динамическое равновесие, что сопровождалось уширением линий и уменьшало точность измерений. Хотя полученные данные предоставляют ценную дополнительную информацию о составе комплексов, количественных характеристик (таких как значения констант равновесия и т.д.) получить не удалось.

Изменения, наблюдаемые в ^1H ЯМР спектре лиганда **21** при добавлении раствора перхлората цинка, соответствуют последовательному образованию нескольких комплексов разного состава (рис. 12).

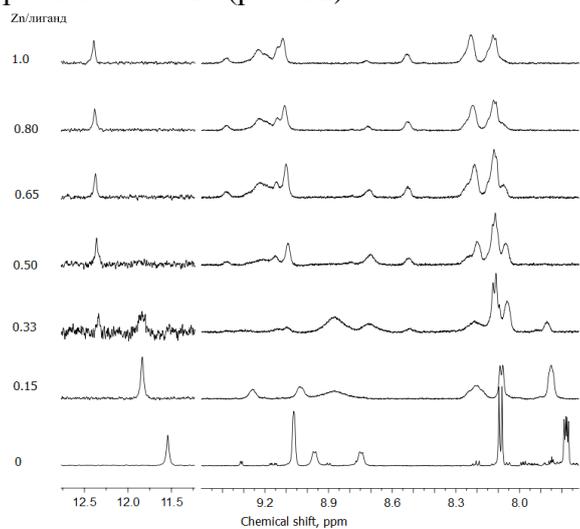


Рисунок 12. Зависимость ^1H ЯМР спектров 1.33 mM CD_3CN раствора лиганда **21** и перхлората цинка от молярного соотношения Zn/лиганд.

свидетельствующий об образовании комплекса ZnL_2 . В процессе изменения молярного соотношения до 2:1 ЯМР спектры практически не изменяются и нет никаких признаков присутствия комплекса состава ZnL даже в случае десятикратного избытка перхлората цинка.

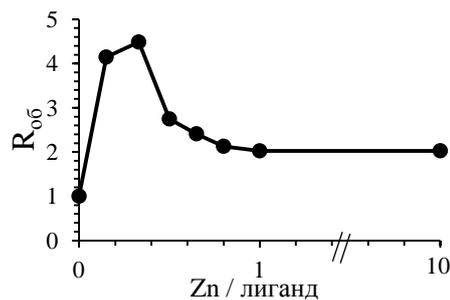


Рисунок 13. Зависимость отношения эффективных гидродинамических объёмов комплексов и свободного лиганда **21** от молярного соотношения Zn/лиганд.

связываться по обоим фрагментам молекулы. К сожалению, даже при 335K сигналы значительно уширены, что не позволяет провести точное отнесение сигналов и получить надежные данные по диффузии.

Влияние одновременного присутствия катионов цинка и кальция в растворе на состав образующегося комплекса было изучено при титровании перхлоратом кальция смеси лиганда **21** с эквимольным количеством ионов цинка, в которой преобладал комплекс ZnL_2 . Добавление катионов кальция приводит к значительному сдвигу сигналов протонов краун-эфирного фрагмента (рис. 14), в то время как в ароматической области спектра наблюдался сдвиг только сигналов фенильных протонов, ближайших к краун-эфирному фрагменту.

Сигналы протонов ароматического фрагмента сдвигаются в процессе комплексообразования, в то время как положения сигналов протонов краун-эфирной части остаются неизменными, что подтверждает очень низкое сродство катионов цинка к краун-эфирной части. Хотя уширение сигналов ароматической части спектра препятствует полному соотнесению всех наблюдаемых сигналов, полученные данные чётко свидетельствуют об образовании двух разных комплексов. Добавление первой порции раствора Zn^{2+} приводит к сдвигу сигналов, соответствующих протонам фенантролиновой части, что свидетельствует об образовании комплекса ZnL_3 , находящегося в равновесии с избытком свободного лиганда. Однако, когда молярное соотношение лиганд:цинк достигает 3:1, в спектре появляется второй набор сигналов, свидетельствующий об образовании комплекса ZnL_2 .

Последовательное образование двух разных комплексов подтверждается и данными DOSY. Первоначальное добавление катионов цинка значительно увеличивает отношение эффективных гидродинамических объёмов комплекса и свободного лиганда (рис. 13) вследствие образования объёмного комплекса ZnL_3 . Дальнейшее добавление катионов цинка снижает это отношение в результате образования более компактного комплекса ZnL_2 .

Титрование лиганда **21** перхлоратом кальция приводит к изменениям в химических сдвигах сигналов протонов как ароматической, так и краун-эфирной части, что свидетельствует о возможности катионов кальция

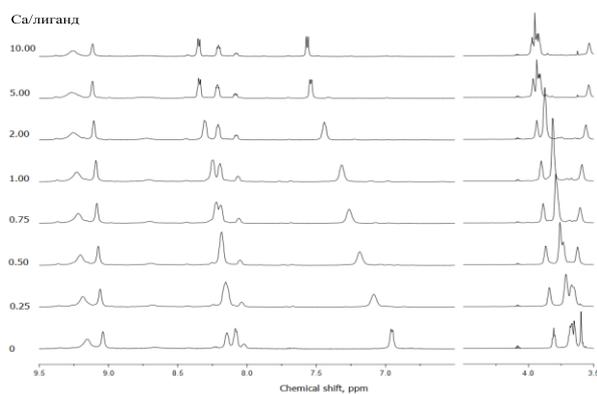


Рисунок 14. Титрование эквимольного 7.13 мМ CD_3CN раствора лиганда **21** и ZnClO_4 перхлоратом кальция, исследованное методом ^1H ЯМР спектроскопии.

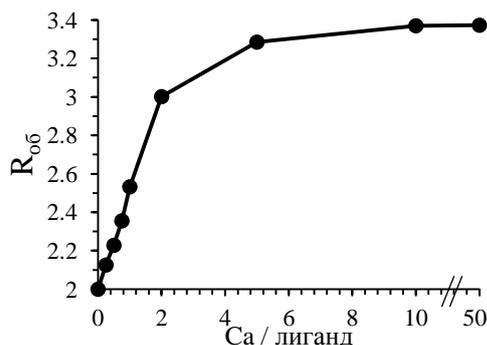


Рисунок 15. Зависимость отношения эффективных гидродинамических объёмов смешанного цинк-кальциевого комплекса и свободного лиганда **21** от молярного соотношения Ca /лиганд.

Полученные данные свидетельствуют о том, что катионы кальция постепенно связываются по обоим краун-эфирным фрагментам лиганда **L** в исходном комплексе ZnL_2 . В итоге образуется комплекс состава ZnL_2Ca_2 . Полученный результат хорошо согласуется с диффузионными данными: добавление катионов кальция к комплексу ZnL_2 увеличивает его эффективный гидродинамический объём (рис. 15).

Проведенное исследование показывает, что в краунсодержащем фенантролиновом производном **21** фрагмент фенантролина является более предпочтительным местом связывания как тяжёлых, так и щелочноземельных металлов. Атом азота имидазольного фрагмента не участвует в процессе комплексообразования. Благодаря тому, что катион цинка более прочно связывается по фенантролиновому фрагменту, чем катион кальция, а также не обладает сродством к азакраун-эфиру, становится возможным образование смешанного цинк-кальциевого комплекса, состав которого был определён методами спектрофотометрического титрования и спектроскопии DOSY.

4.3. Комплексообразование соединений **18**, **20**, **21** с перхлоратом меди (II)

Комплексообразование соединений **18**, **20**, **21** с катионами тяжёлых и переходных металлов обеспечивается наличием в них фенантролинового фрагмента, а также, в случае соединения **20**, и фенилазидитиакраун-эфира. Фенантролинсодержащий азидитиакраун-эфир **20** представляет особый интерес с точки зрения комплексообразования, поскольку в нем оба центра связывания обладают сродством к тяжёлым и переходным металлам. Мы предполагали, что присутствие фенилазидитиакраун-эфирного фрагмента в составе хромофора соединения **20** обеспечит селективное связывание с катионами металлов и значительный оптический отклик на процесс комплексообразования, что имеет большое значение для разработки методов катионного анализа. В качестве катионов была выбрана медь (II), являющаяся одновременно и одним из важнейших незаменимых микроэлементов, и тяжёлым металлом, избыточное содержание которого в воде недопустимо, что определяет важность ее определения в окружающей среде.

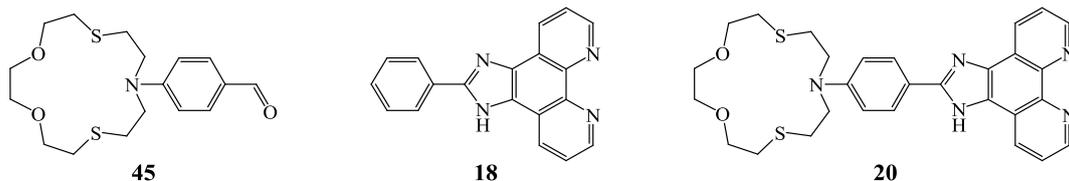
Одной из особенностей комплексов меди (II) является возможность их самопроизвольного темнового или фотоиндуцированного восстановления до комплексов меди (I), что часто используется при моделировании поведения медьсодержащих протеинов.

4.3.1. Оптические и электрохимические свойства лигандов **18**, **20**, **21** и их комплексов с перхлоратом меди (II)

Процесс комплексообразования с катионами меди (II) был изучен методами спектрофотометрического титрования и цикловольтамперометрии.

В лиганде **20** имеется как минимум два места связывания для катионов меди, что должно привести к достаточно сложной картине комплексообразования. Поэтому мы начали исследование с изучения комплексообразования лиганда **18** и краун-эфира **45**, которые можно рассматривать как отдельные фрагменты лиганда **20** (схема 15).

Схема 15



Электронные спектры поглощения характеризуются наличием интенсивных длинноволновых полос поглощения в УФ- и видимой области спектра, обусловленных электронными переходами с переносом заряда с донорной на акцепторную часть хромофора.

Добавление перхлората меди вызывает гипсохромный сдвиг спектра поглощения лиганда **45** на 27 нм, что свидетельствует о непосредственном участии атома азота в процессе комплексообразования, так как введение катиона металла в полость краун-эфира препятствует переносу электронной плотности от донорного краун-эфирного фрагмента к акцепторному. Краун-эфир **45** образует с перхлоратом меди (II) комплекс инклюзивного типа состава 1:1, в котором катион меди связан со всеми гетероатомами макроцикла. Константа устойчивости составляет $\log K_{11} = 5.48 \pm 0.11$.

Добавление даже небольших количеств перхлората меди (II) к раствору лиганда **18** вызывает сильные изменения в спектре поглощения, что свидетельствует о высоких константах образующихся комплексов (рис. 16).

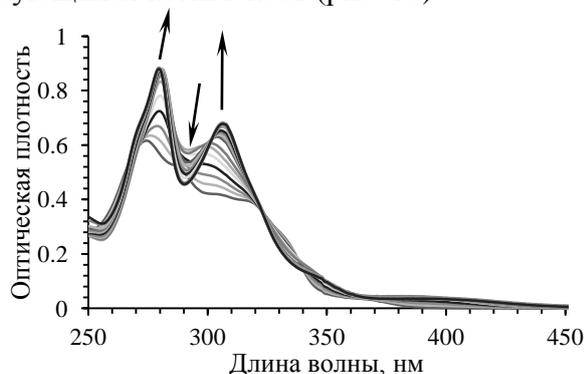


Рисунок 16. Электронные спектры поглощения раствора лиганда **18** при различной концентрации перхлората меди (II). Исходная концентрация лиганда $C_{18} = 1.865 \cdot 10^{-5}$ М, концентрация перхлората меди (II) изменяется в интервале 0 – 0.0015 М. Растворитель – ацетонитрил, $T = 294$ К.

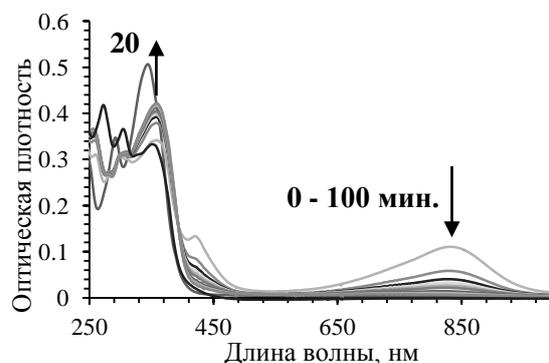


Рисунок 17. Спектральные изменения с течением времени для медного комплекса лиганда **20** в ацетонитриле (0, 1, 2, 3, 5, 10, 20, 40, 100, 2600 мин после добавления 10 эквивалентов $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ к лиганду **20** в ацетонитриле с концентрацией $C_{20} = 1.67 \cdot 10^{-5}$ М).

Максимум спектра поглощения батохромно сдвигается на 5 нм, а на месте плеча в районе 300-310 нм образуется пик с максимумом при 307 нм, а также два новых плеча – одно при 350 нм и второе – широкое – в области 370-430 нм. Из литературы известно, что фенантролиновый фрагмент образует с катионом меди (II) устойчивые комплексы состава 3:1 и 2:1. Кривая титрования, построенная на длине волны максимума спектра поглощения комплекса (280 нм), соответствует образованию комплекса состава 3:1, такой же результат получается при использовании метода изомолярных серий. При исследовании смесей раствора лиганда с перхлоратом меди (II) в соотношениях 3:1, 2:1 и 1:1 методом МАЛДИ удаётся зарегистрировать комплексы составов 2:1 ($m/z: 656 [\text{M}]^+$) и 1:1 ($m/z: 360 [\text{M}]^+$).

Комплексы лигандов **45** и **18** с перхлоратом меди в ацетонитрильном растворе были стабильны и их спектры поглощения не изменялись со временем. В случае лиганда **20** мы обнаружили, что при добавлении к его ацетонитрильному раствору перхлората меди (II) образуется комплекс, спектр поглощения которого изменяется во времени (рис. 17).

Добавление трёх и более эквивалентов $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ к раствору лиганда **20** приводит к появлению широкой полосы поглощения с максимумом при 832 нм, которую нельзя отнести к d-d переходу в Cu^{II} из-за ее слишком высокой интенсивности. Мы отнесли эту полосу к полосе

переноса заряда от лиганда к металлу (LMCT), по-видимому, здесь реализуется перенос заряда от атома азота фенилазидитиакраун-эфира на катион Cu^{II} , координированный по фенантролину, с образованием Cu^{I} . При изучении кинетической стабильности полученных комплексов оказалось, что полоса при 832 нм исчезает примерно за 30 минут при комнатной температуре. При этом интенсивность полосы с максимумом 358 нм растет во времени. Исчезновение полосы 832 нм мы связали с процессом самопроизвольного внутримолекулярного восстановления координированного по фенантролину катиона Cu^{II} .

В литературе было описано спонтанное восстановление меди (II) в процессе комплексообразования с органическими лигандами. В большинстве случаев вопрос о том, какое соединение выступает в роли донора электронов, не обсуждается, хотя в некоторых статьях были высказаны предположения об участии в окислительно-восстановительном процессе растворителя или о протекании фотохимической реакции. Для комплекса Cu^{II} с 2,9-диметил-1,10-фенантролином было обнаружено самовосстановление в неводных растворителях, без действия восстанавливающих агентов и доступа света. В электронных спектрах это выражалось в увеличении с течением времени интенсивности полосы при 455 нм и синхронном уменьшении интенсивности полосы при 735 нм. Известно, что комплексы Cu^{I} с производными бипиридина и фенантролина дают MLCT полосу при 440-455 нм, которую считают индикатором образования комплекса с ионом Cu^{I} .

Для лучшего понимания протекающих процессов нами было исследовано комплексообразование соединения **19**, не имеющего места координации в виде краун-эфира, но содержащего в своём составе атом азота, неподелённая пара электронов которого находится в сопряжении с хромофором.

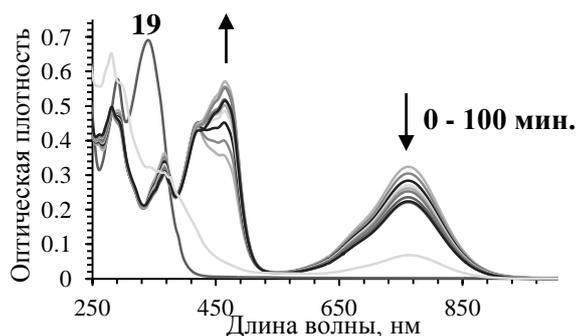


Рисунок 18. Спектральные изменения с течением времени для медного комплекса лиганда **19** в ацетонитриле (0, 1, 2, 3, 5, 10, 20, 40, 100, 2600 мин после добавления 10 эквивалентов $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ к лиганду **19** в ацетонитриле с концентрацией $C_{19} = 1.67 \cdot 10^{-5} \text{M}$).

Также, как и в случае лиганда **20**, добавление трёх и более эквивалентов $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ к раствору лиганда **19** сопровождается появлением нестабильной во времени полосы поглощения с максимумом при 770-790 нм (рис. 18). Мы отнесли эту полосу к полосе переноса заряда от лиганда к металлу (LMCT), а понижение ее интенсивности со временем связали с накоплением комплекса меди (I), образующегося в результате внутримолекулярного восстановления меди (II) до меди (I). Одновременно с понижением интенсивности полосы 760-790 нм наблюдается рост интенсивности полосы с максимумом 465 нм, которую мы отнесли к переходу с переносом заряда медь (I)-лиганд (MLCT).

В ряде работ предполагается, что большой размер лигандов вынуждает образующийся медный комплекс принимать тетраэдрическую геометрию во избежание стерического отталкивания, а поскольку тетраэдрическое окружение предпочтительнее для меди (I), чем для меди (II), это вызывает положительный сдвиг потенциала восстановления. Таким образом, процесс восстановления определяется не только наличием в структуре лиганда донорных атомов, но и геометрией образующегося комплекса.

Электрохимические характеристики лигандов и их комплексов с перхлоратом меди (II), полученные методом цикловольтамперометрии, представлены в таблице 9.

Таблица 9. Электрохимические потенциалы (отн. Ag /AgCl /KCl (нас.)) исследуемых соединений в CH₃CN в присутствии 0.1 М Вu₄NClO₄ на стеклоуглеродном электроде; скорость сканирования 200 мВ/с.

Соединение	E _{восст} , В	E _{окисл} , В
45	–	1.29
45 ·Cu(ClO ₄) ₂	-0.25; -0.55	1.04; 1.52
18	-1.43	1.55
18 ·Cu(ClO ₄) ₂	-0.25; -0.84	0.90/0.67; 1.42
19	-1.63	0.81; 1.00
19 ·Cu(ClO ₄) ₂	-0.55; -1.67	0.99; 1.20; 1.40
20	-1.10	1.08; 1.50
20 ·Cu(ClO ₄) ₂	-0.55; -1.15	0.6/0.3; 1.10; 1.35

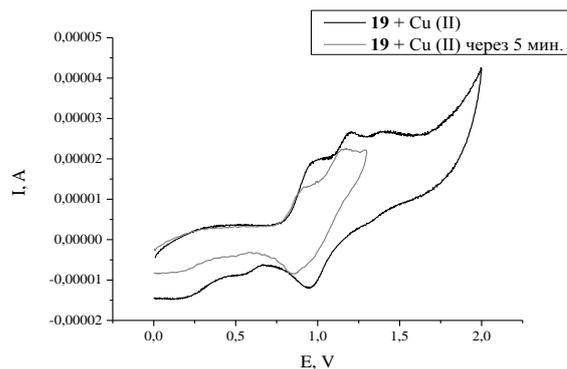


Рисунок 19. Циклическая вольтамперограмма (Ag/AgCl/KCl (нас.)) лиганда **19** и его комплекса с Cu(ClO₄)₂ в присутствии 0.1 М Вu₄NClO₄ на СУ электроде; скорость сканирования 200 мВ/с. [19] = 10⁻³ М, [Cu²⁺] = 10⁻³ М.

При выдерживании раствора лиганда **19** с перхлоратом меди (II) в течение 5 минут, наблюдается уменьшение тока при потенциале 0.99 В, соответствующем окислению комплекса меди с фенантролином и образуется новая волна при потенциале 0.88 В, соответствующая окислению комплекса Cu^I с фенантролиновым лигандом. Т.е. происходит внутримолекулярное восстановление изначального комплекса Cu^{II} до комплекса Cu^I. Восстановителем выступает диметиламино-группа, что подтверждается уменьшением тока при потенциале её окисления (0.81 В). При продувании кислородом раствора комплекса, на ЦВА в катодной области наблюдается увеличение тока при потенциале -0.55 В, соответствующем восстановлению Cu^{II} в фенантролиновом комплексе. С увеличением количества кислорода происходит увеличение тока в пике и незначительное его смещение в катодную область. Таким образом, на основании этих данных можно предположить протекание электрокаталитического процесса восстановления кислорода до воды в присутствии комплекса фенантролина с Cu^I состава CuL в качестве катализатора, так как Cu^{II} не является катализатором процессов данного типа.

В случае лиганда **20** наблюдаемые кинетические изменения совпадают с изменениями для некраунированного лиганда **19**, однако следует заметить, что в случае комплекса **20** ток при потенциале -0.55 В заметно больше, чем в случае **19**. Это указывает на то, что в случае **20** образуется большее количество Cu^I.

Таким образом, данные, полученные различными методами, свидетельствуют о том, что в медных комплексах лигандов **19-20** происходит внутримолекулярное восстановление меди (II) до меди (I).

5. Разработка элементов электрических сенсоров для определения газов

Полупроводники SnO₂ и ZnO широко известны благодаря своим превосходным газосенсорным характеристикам. Одними из наиболее существенных недостатков известных полупроводниковых газовых сенсоров являются относительно высокие рабочая температура и потребляемая мощность, которые ограничивают их использование в миниатюрных газоанализаторах. В последнее время было опубликовано несколько работ, посвященных использованию фотоактивации для повышения чувствительности металлооксидных полупроводников по отношению к газу.

Для разработки новых органо-неорганических композитов на основе SnO₂ и ZnO, способных к фотоактивации видимым светом, нами были синтезированы производные имидазофенантролина **14**, **15**, **17**, **18** (схема 5, таблица 1), а также тетрагидрофульваленовое производное **36** (схема 9), содержащее тиофеновые фрагменты в качестве заместителя или сопряжённого спейсера, а также проанализировано влияние модификации органическим компонентом **36** на газосенсорные характеристики оксидов металлов.

Все лиганды, исследуемые в данном разделе, построены по донорно-акцепторному принципу, где донорной частью является фениловый, тиофеновый или ТТФ фрагмент, а акцепторной частью – фрагмент имидазофенантролина или пиридина.

Энергия зоны проводимости (E_C) полупроводниковых оксидов SnO_2 и ZnO составляет -3.6 и -4.2 эВ соответственно, и расположена между уровнями энергий ВЗМО и НСМО лигандов **14**, **15**, **17**, **18**, **36**. Взаимное расположение энергетических уровней полупроводниковых оксидов и лиганда **36** показано на рисунке 20.

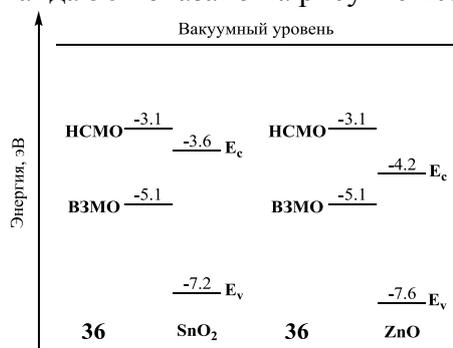


Рисунок 20. Схема взаимного расположения энергетических уровней молекулы **36** и полупроводниковых оксидов SnO_2 и ZnO .

Такое взаимное расположение энергетических уровней даёт возможность электрону переходить с НСМО молекулы в зону проводимости матрицы полупроводника. Наряду с интенсивным поглощением в видимом оптическом диапазоне, это даёт возможность использовать лиганды **14**, **15**, **17**, **18**, **36** в качестве модификаторов поверхности полупроводниковых оксидов для создания элементов электрических сенсоров.

Производное ТТФ **36** содержит в своём составе сильный донорный фрагмент тетраиафульвалена, обладает подвижной электронной системой и демонстрирует низкое значение квантового выхода флуоресценции, поэтому оно было выбрано для

разработки новых органо-неорганических композитов на основе SnO_2 и ZnO , способных к фотоактивации видимым светом. Исследование проводилось на Химическом факультете МГУ в лаборатории химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов под руководством профессора Гаськова А.М.

Для приготовления гибридного материала, раствор **36** в ацетонитриле добавляли на поверхность плёнки оксидов металлов, после чего сенсibilизированные плёнки высушивали на воздухе при комнатной температуре.

5.1. Газосенсорные свойства по отношению к NO_2

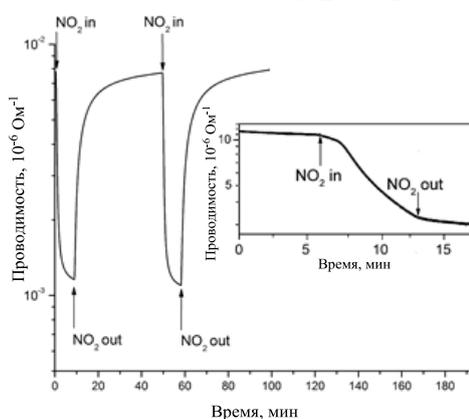


Рисунок 21. Электронная проводимость при комнатной температуре образца, сенсibilизированного лигандом **36** на основе ZnO-300 при облучении светом ($\lambda_{\text{макс}} = 475$ нм) и контакте с NO_2 (2 ppm в сухом воздухе). Вставка: без облучения.

облучении светом с длиной волны 475 нм, что совпадает с положением максимума спектра поглощения **36**. Результаты согласуются с предположением о переходе электрона с НСМО молекулы **36** в зону проводимости полупроводниковой матрицы в процессе фотооблучения.

Рисунок 21 демонстрирует электронную проводимость при комнатной температуре модифицированного образца на основе ZnO при облучении голубым светом и периодическом контакте с NO_2 . Проводимость чувствительного слоя снижается в присутствии NO_2 и увеличивается до исходного значения в чистом воздухе. Важно отметить, что в темноте при комнатной температуре поглощение NO_2 на поверхности полупроводниковых оксидов необратимо и сенсорная проводимость не восстанавливается до своего первоначального значения.

Сравнение электронной проводимости (G^*) чистого и модифицированных полупроводниковых оксидов металлов без воздействия и под воздействием фотоактивации светом с разной длиной волны представлено в таблице 10. Результаты свидетельствуют о том, что максимальный эффект наблюдается для образцов SnO_2-700 и ZnO-700 при

Таблица 10. Изменение электронной проводимости ($G^* = G_{\text{после облучения}}/G_{\text{до облучения}}$) свободных и модифицированных полупроводниковых оксидов металлов при комнатной температуре при фотооблучении.

Образец	G^* (при 535 нм, 1,0 мВт/см ²)	G^* (при 475 нм, 2,9 мВт/см ²)	G^* (при 380 нм, 0,5 мВт/см ²)
SnO ₂ - 300	8.3±0.18	23±0.3	47±0.19
SnO ₂ - 300 – 36	1.2±0.04	7.9±0.06	2.3±0.05
SnO ₂ -700	4.6±0.04	1100±0.85	48±0.12
SnO ₂ - 700 – 36	6.8±0.19	21300±3.8	420±7.10
ZnO- 300	40±8	2000±370	80±33
ZnO- 300 – 36	1.2±0.03	180±0.02	43±0.46
ZnO-700	8.6±0.86	160±0.43	250±0.55
ZnO- 700 – 36	8.0±7.2	3000±60	400±70

Таким образом, нами был получен новый органо-неорганический композит на основе SnO₂ и ZnO, сенсibilизированный производным **36**, и изучены его газосенсорные характеристики. Лиганд **36** обладает подвижной электронной системой и демонстрирует поглощение в видимом оптическом диапазоне. Благодаря этому, а также подходящему взаимному расположению энергетических уровней в молекуле **36** и полупроводниковых оксидах SnO₂ и ZnO, мы наблюдали усиление сигнала сенсора по отношению к NO₂ под действием облучения светом для модифицированных оксидов металлов.

Выводы:

1. Впервые осуществлен синтез новых моно- и дитопных лигандов на основе краунсодержащих полигетероциклических производных, отличающихся как составом краун-эфирного, так и гетероциклического фрагментов. Показано, что данные лиганды демонстрируют оптический и электрохимический отклик на комплексообразование с катионами металлов.
2. На примере краунсодержащих стироловых красителей установлено, что введение в состав хромофорной цепи тиофенового фрагмента приводит к понижению способности к комплексообразованию.
3. Предложена структура краунсодержащего бензотиазольного красителя с фрагментами тиофена, демонстрирующего характеристики мультипараметрического сенсора.
4. Впервые получены смешанные Zn(II)–Ca(II) комплексы на основе азакраунсодержащего имидазофенантролина. Показано, что для Ca(II) предпочтительным местом координации является гетероциклический фенантролиновый фрагмент.
5. Впервые обнаружен перенос электрона в имидазофенантролиновых комплексах меди (II), что приводит к самопроизвольному восстановлению катионов меди (II) до меди (I).
6. Показано, что краситель, содержащий тетрагидрофульваленовый фрагмент в составе газового сенсорного элемента, обеспечивает работу газового сенсора при комнатной температуре при облучении видимым светом, при этом сохраняется селективность сенсорного элемента по отношению к молекулам NO₂.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. Elena Lukovskaya, Yulia Glazova (Sotnikova), Yury Fedorov, Alla Bobylyova, Artemii Mizerev, Anna Moiseeva, Alexander Anisimov, Alexander Peregudov, Olga Fedorova, Effect of the chromophoric unit on the complex formation properties in the crown ether containing styryl dyes // *Dyes and Pigments*. – 2014. – Vol.104. – P. 151-159.
2. Ю.А. Глазова (Сотникова), Е.В. Луковская, Ю.В. Федоров, А.А. Бобылева, А.А. Моисеева, А.В. Анисимов, О.А. Федорова. Синтез и комплексообразование краунсодержащего полигетероциклического производного – мультипараметрического сенсора на катионы металлов // *Макрогетероциклы*. – 2014. – том 7. – № 4. – С. 373-379.
3. E.V. Lukovskaya, O.A. Fedorova, Yu.A. Glazova (Sotnikova), Yu.V. Fedorov, A.V. Anisimov, E.V. Podolko, M.N. Rumyantseva, A.M. Gaskov, F. Fages. Effect of light irradiation on the gas sensor characteristics of the SnO₂ and ZnO modified by tetrathiafulvalene derivative // *Organic Photonics and Photovoltaics*. – 2015. – DOI 10.1515/oph-2015-0005.
4. Ю.А. Глазова (Сотникова), Е.В. Луковская, А.А. Бобылева, О.А. Федорова, Ю.В. Федоров, А.В. Анисимов. Комплексообразование хромогенных бензо- и тиено-15-краун-5-эфиров с перхлоратами металлов // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2010. – т. XXIV. – № 5. – С. 69-74.
5. Ю.А. Глазова (Сотникова), Е.В. Луковская, А.А. Бобылева, Ю.В. Федоров, О.А. Федорова, А.В. Анисимов. Комплексообразование краунсодержащих полигетеро-циклических производных с перхлоратом магния // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2012. – Т. XXVI. – № 5. – С. 57-62.
6. Ю.А. Глазова (Сотникова), Е.В. Луковская, А.А. Бобылева, О.А. Федорова, Ю.В. Федоров, А.В. Анисимов. Оптические свойства производных арилимидазофенантролина и их комплексов // *Успехи в химии и химической технологии. Сборник научных трудов*. – 2013. – XXVII. – №.2 – С. 82-88.
7. Ю.А. Глазова (Сотникова), Е.В. Луковская, А.А. Бобылева, О.А. Федорова, Ю.В. Федоров, А.В. Анисимов. Синтез и комплексообразование хромогенных бензо – и [3,4-b] тиено 15-краун-5-эфиров, содержащих фрагмент бензотиазолия // II Международная молодежная школа – конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов. Сборник тезисов. – Туапсе, Россия. – 2010. – С. 39.
8. Е.В. Луковская, Ю.А. Глазова (Сотникова), А.А. Бобылева, О.А. Федорова, Ю.В. Федоров, А.В. Анисимов. Комплексообразование краунсодержащих полигетероциклических производных с перхлоратом магния // IV Международная молодежная школа-конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов. Сборник тезисов. – Туапсе, Россия. – 2012. – С. 89.
9. Yu. Glazova (Sotnikova), E. Lukovskaya, A. Bobylyova, Yu. Fedorov, O. Fedorova, A. Anisimov Synthesis and optical properties of aryl-imidazo-1,10-phenanthroline derivatives and their complexes // 6th International Symposium «Supramolecular Systems in Chemistry and Biology». Abstract Book. – Strasbourg, France. – 2012. – P. 42.
10. Е.В. Луковская, Ю.А. Глазова (Сотникова), Ю.В. Федоров, А.А. Бобылева, А.А. Моисеева, А.В. Анисимов, О.А. Федорова. Комплексообразование краун- и бензотиазолсодержащего битиофена с катионами магния // V Международная конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов, посвященная 290-летию основания Российской академии наук. Сборник тезисов. – Туапсе, Россия. – 2014. – С. 79.