

Список використаних джерел:

1. Krali M., Tušek-Božić L., Frkanec L. ChemInform Abstract: Biomedical Potentials of Crown Ethers: Prospective Antitumor Agents // ChemMedChem. – 2008. – P. 1478-1492.
2. Tsukube H., Takashi Y., Satoshi Sh. Crown ether strategy toward chemical activation of biological protein functions // Journal of heterocyclic chemistry. – 2001. – Vol. 38, № 6. – P. 1401-1408.
3. Kulstad S., Malmsten L. A. Diaza-crown Ethers. I. Alkali Ion Promoted Formation of Diaza-crown Ethers and Syntheses of Some N,N'-Disubstituted Derivatives. // Acta Chem. Stand. – 1979. – B33. – P. 469-474.
4. Макрогетероциклы. XVII. Синтез и энантиоселективные свойства хиральных N',N'-диацилдиазо-18-краун-6. // Лукьяненко Н.Г. и др. – 1984. – Т. 20, вып. 7. – С. 1580-1585.
5. Kulikov N.V., Basok S.S., Lukyanenko N.G. Studies on the carbodiimide-mediated model couplings of Z-Pro-Leu-OH with benzoaza-15-crown-5 // International journal of peptide and protein research. – 1993. – Vol. 42, № 1. – P. 20-23.
6. Гринштейн Дж., Виноц М. Химия аминокислот и пептидов // Москва: Мир. – 1965. – 822 с.

Шовкова Г.В.

молодший науковий співробітник;

Гайдай Я.М.

аспірант;

Міщенко А.М.

інженер-технолог I категорії;

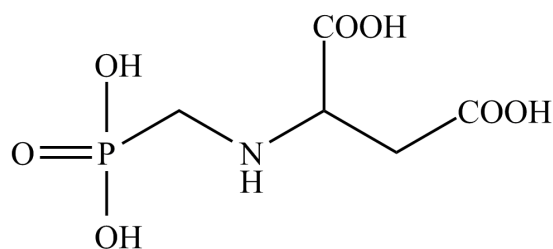
Трунова О.К.

доктор хімічних наук, завідувач відділу,

*Інститут загальної та неорганічної хімії імені В.І. Вернадського
Національної академії наук України*

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОННО-ЗБУДЖЕНИХ СТАНІВ РІЗНОПРОТОНОВАНИХ ФОРМ N-(ФОСФОНОМЕТИЛ) АМІНОЯНТАРНОЇ КИСЛОТИ

Важливим напрямком розвитку хімії комплексонів є синтез та дослідження амінокарбоксифосфонових кислот, що містять два різні типи кислотних залишків (карбоксильну та фосфонову групи) біля донорного атому азоту. Одним з представників цього класу сполук є N-(фосфонометил)-аміноянтарна кислота (PMAS, H₄L), поєднання в молекулі якої двох нееквівалентних карбоксильних та однієї фосфонові груп при основній аміногрупі дозволяє одержувати різноманітні за складом комплекси за рахунок утворення стійких хелатних металоциклів [1].



З точки зору одержання нових люмінесцентних матеріалів представляють інтерес комплекси лантанідів з PMAS [2]. Для прогнозування оптичних властивостей таких сполук необхідно володіти інформацією щодо енергій електронно-збуджених станів PMAS різної мультиплетності. Тому метою даної роботи є визначення енергій збуджених станів різнопротонованих форм PMAS (H_4L , H_3L^- , H_2L^{2-} , HL^{3-} , L^{4-}) шляхом аналізу експериментальних спектрів флюоресценції та за допомогою квантово-хімічних розрахунків.

Всі обчислення виконувались у програмі MORAC2012 [3] за допомогою напівемпіричних методів: Параметричного методу 6 [4] з поправкою Резача–Хобзи [5] (PM6-D3H4) та Параметричного методу 7 [6] (PM7). Розрахунок енергій першого та другого збуджених синглетних станів комплексу (S_1 і S_2) проводився з використанням методу обмеженої конфігураційної взаємодії CISD (в активний простір було включено по 3 верхні заповнені та нижні вакантні молекулярні орбіталі). Енергії розраховувались на основі геометрії основного стану, оптимізованої за допомогою відповідного напівемпіричного гамільтоніану. Вплив розчинника (води) враховувався за моделлю COSMO [7]. Результати розрахунків наведено на рис. 1.

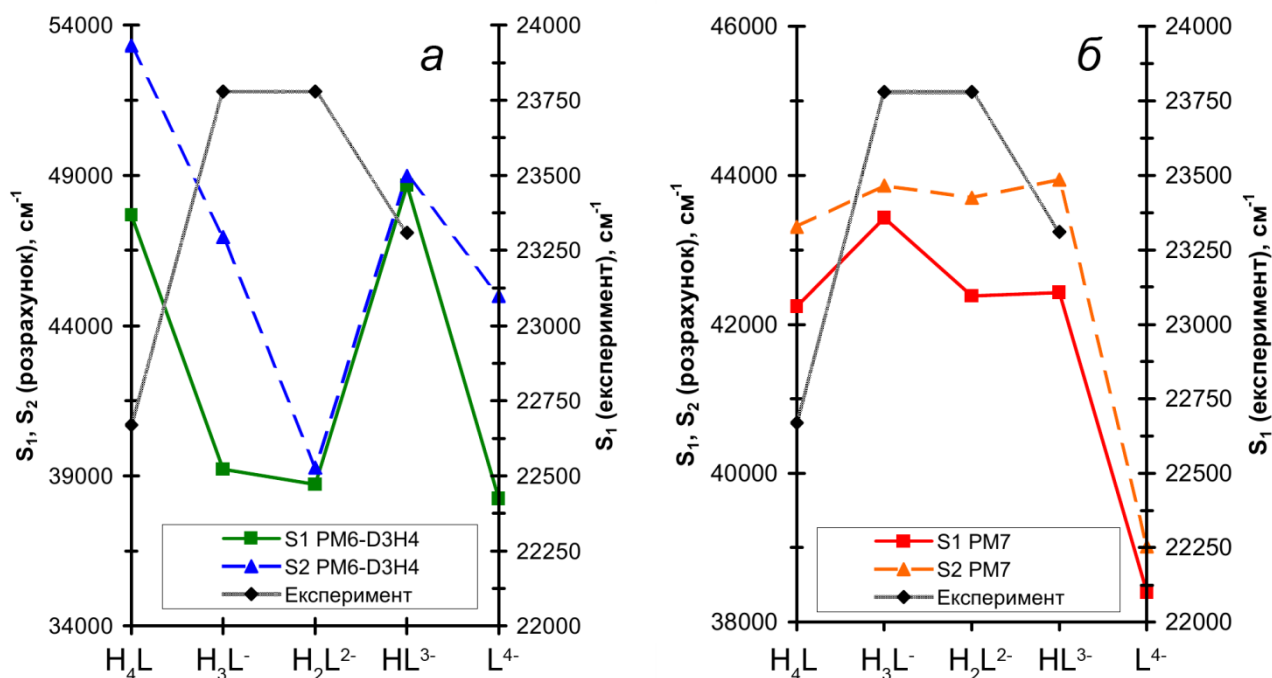


Рис. 1. Енергії першого та другого збуджених синглетних станів різнопротонованих форм PMAS, розраховані за методом CISD/PM6-D3H4 (а) та CISD/PM7 (б)

Експериментальні значення S_1 були визначені на підставі аналізу спектрів флюоресценції водних розчинів PMAS, що складаються з широкої смуги в

області 360–600 нм [2], яка відповідає переходу зі збудженого в основний синглетний стани ($S_1 \rightarrow S_0$). Положення максимуму смуги залежить від рН розчину та становить 22880 см^{-1} (рН = 2), 23700 см^{-1} (рН = 5), 23310 см^{-1} (рН = 7) та 23260 см^{-1} (рН = 9). Згідно з діаграмою розподілу дисоційованих форм РМАС [1] при рН = 7–9 домінуючою формою у розчині є монопротонований аніон HL^{3-} (>90%), величину S_1 для якого можна оцінити як середнє арифметичне положення максимуму смуги флюоресценції при рН = 7 і 9 (23285 см^{-1}). При рН = 5 розчин РМАС містить 12% H_3L^- , 70% H_2L^{2-} і 18% HL^{3-} . Проведені розрахунки (рис. 1) вказують на те, що для H_3L^- і H_2L^{2-} енергії перших збуджених синглетних рівнів загалом близькі, тому, прийнявши у першому наближенні $S_1(\text{H}_3\text{L}^-) \approx S_1(\text{H}_2\text{L}^{2-})$ на підставі принципу адитивності можна записати рівняння: $0,82S_1(\text{H}_3\text{L}^-) + 0,18S_1(\text{H}_2\text{L}^{2-}) = 23700$, звідки $S_1(\text{H}_3\text{L}^-) \approx S_1(\text{H}_2\text{L}^{2-}) = 23780 \text{ см}^{-1}$. Аналогічно для рН = 2 (80% H_4L + 20% H_3L^-) одержимо $S_1(\text{H}_4\text{L}) = 22670 \text{ см}^{-1}$.

Як видно з порівняння результатів експерименту та квантово-хімічних розрахунків (рис. 1), розраховані значення S_1 за абсолютною величиною завищені в середньому на 16–26 тис. см^{-1} , що є властивим для застосованого методу. З іншого боку, використання методу РМ7 дозволяє відтворити тенденцію відносної зміни енергії синглетних рівнів в ряду різнопротонованих форм РМАС ($\text{H}_4\text{L} < \text{H}_3\text{L}^- \geq \text{H}_2\text{L}^{2-} \geq \text{HL}^{3-} > \text{L}^{4-}$), в той час як метод РМ6-D3H4 завищує відносні величини S_1 для H_4L і HL^{3-} .

Енергії триплетних рівнів T_1 комплексу, розраховані за допомогою методу CISD та необмеженого методу Хартрі–Фока (UHF), змінюються симбатно зі зміною енергій S_1 (рис. 2).

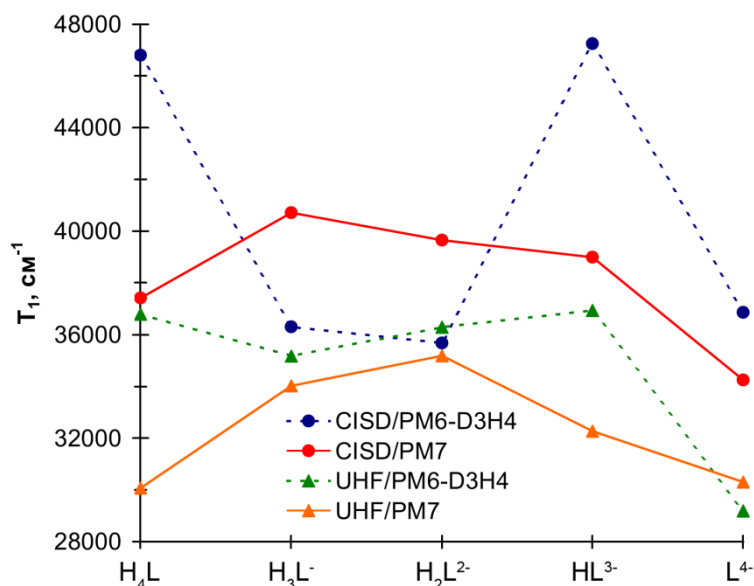


Рис. 2. Розраховані енергії першого триплетного стану різнопротонованих форм РМАС

На підставі результатів, одержаних з використанням методу РМ7, можна прогнозувати, що енергії T_1 різнопротонованих форм РМАС в середньому на 10–20% менші за енергії S_1 , тобто знаходяться в діапазоні $17500\text{--}18500 \text{ см}^{-1}$ (UHF) або $20700\text{--}21700 \text{ см}^{-1}$ (CISD). В той же час, у спектрі фосфоресценції

твердого комплексу максимум смуги переходу $T_1 \rightarrow S_0$ спостерігається при 22070 cm^{-1} [2], тобто значення енергії T_1 найточніше прогнозує метод CISD/PM7. Таким чином, триплетні рівні PMAS за енергією лежать вище випромінювальних рівнів більшості іонів лантанідів, що робить можливим внутрішньо-молекулярне перенесення енергії з ліганду на метал.

Список використаних джерел:

1. Шовкова Г. В. Синтез, будова та властивості комплексів кобальту (II), нікелю (II) та міді (II) з N-(фосфометил)аміноянтарною кислотою: дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01. – К., 2015. – 161 с.
2. Трунова Е. К., Русакова Н. В., Бережницкая А. С., Смола С. С., Снурикова О. В., Макотрик Т. А. // Укр. хім. журн. – 2011. – Т. 77. – № 12. – С. 67–73.
3. Stewart J. J. P. MORAC2012, Stewart Computational Chemistry, 2012. – Режим доступу: <http://OpenMORAC.net>
4. Stewart J. J. P. // J. Mol. Model. – 2007. – Vol. 13. – P. 1173–1213.
5. Řezáč J., Hobza P. // J. Chem. Theory Comput. – 2012. – Vol. 8. – P. 141–151.
6. Stewart J. J. P. // J. Mol. Model. – 2013. – Vol. 19. – P. 1–32.
7. Klamt A., Schümann G. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. – 1993. – P. 799–805.

Стецьків А.О.

*кандидат хімічних наук, доцент,
завідувач кафедри,*

Івано-Франківський національний медичний університет

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА НОВОГО СТАНІДУ Nd_4NaSn_4

Структурний тип Tm_4LiGe_4 (просторова група $R\bar{3}m$, символ Пірсона $oP36$) є досить поширеним серед структур тернарних германідів рідкісноземельних металів та літію [1]. Потрійні системи рідкісноземельних металів (РЗМ) із літієм та станумом почали досліджувати останнім часом доволі інтенсивно. Для деяких з них побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану, у багатьох виявлено існування інтерметалічних сполук різноманітної стехіометрії та кристалохімічної будови [2-4]. Низка сполук характеризується цілим комплексом цікавих фізико-хімічних властивостей.

Натомість системи РЗМ–Na–Sn практично не вивчались. Перші дослідження взаємодії компонентів у них відбулись нещодавно і описані авторами [5-7]. Кристалічна структура всіх вищезгаданих сполук систем РЗМ–Na–Sn досліджена методом монокристалу.

Метою нашої роботи було продовження дослідження взаємодії компонентів у системі Nd–Na–Sn та вивчення кристалічної структури нової одержаної сполуки складу Nd_4NaSn_4 .

Сплави виготовляли у два етапи, використовуючи для синтезу метали наступної чистоти: натрій – 0,9997, Nd > 0,999, олово – 0,9999 масових часток основного компоненту. Під час першого етапу шихту із наважок чистих