



ИХР РАН



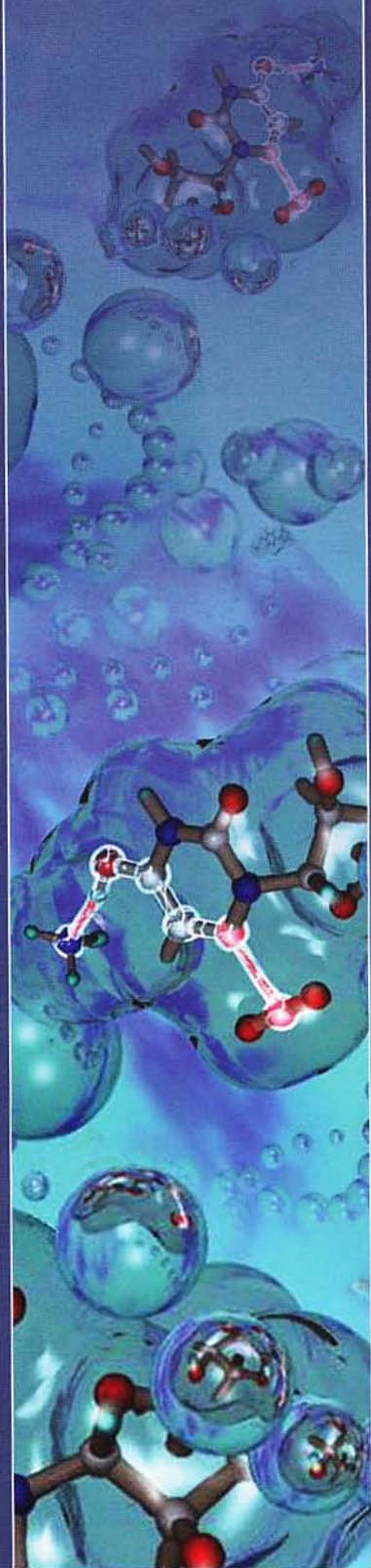
**ХII ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ
«ПРОБЛЕМЫ СОЛЬВАТАЦИИ И
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ.
ОТ ЭФФЕКТОВ В РАСТВОРАХ
К НОВЫМ МАТЕРИАЛАМ»**

**ШКОЛА - КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
«РАСТВОРИТЕЛЬ КАК СРЕДСТВО УПРАВЛЕНИЯ
ХИМИЧЕСКИМИ ПРОЦЕССАМИ»**

**ВТОРОЙ СИМПОЗИУМ
ПО КООРДИНАЦИОННОЙ И МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ «МЕЖДУНАРОДНОЙ ЛАБОРАТОРИИ ПО
МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ»**

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

**29 июня – 3 июля 2015 г.
Иваново, Россия**



Федеральное агентство научных организаций
Российская академия наук
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН
Ивановский государственный химико-технологический университет
Российский фонд фундаментальных исследований
Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева



**XII Всероссийская конференция с международным участием
«Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах.
От эффектов в растворах к новым материалам»**

**Школа - конференция молодых ученых
«Растворитель как средство управления химическими
процессами»**

**Второй симпозиум
по координационной и металлоорганической химии
«Международной лаборатории по металлоорганической химии»**

29 июня - 03 июля 2015 г.
г. Иваново, Россия

Конференция и школа проводятся при участии и поддержке:



**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ**

Федеральное агентство научных организаций



Российская академия наук

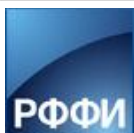


ИХР РАН

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН



Ивановский государственный химико-технологический университет



**Российский фонд фундаментальных исследований
(Гранты № 15-03-20222 и № 15-33-10175)**



Российское химическое общество им. Д. И. Менделеева



Компания «СервисЛаб»

Второй симпозиум по координационной и металлоорганической химии проводится при поддержке:



**Российский
научный
фонд**

Российский научный фонд

Оргкомитет конференции

Председатель:

д.х.н., проф. Захаров А.Г. (ИХР РАН, Иваново)

Сопредседатель:

д.х.н., проф. Колкер А.М. (ИХР РАН, Иваново)

Ученый секретарь:

к.х.н. Шмуклер Л.Э. (ИХР РАН, Иваново)

д.х.н., проф. Абросимов В.К. (ИХР РАН, Иваново)

д.х.н., проф. Агафонов А.В. (ИХР РАН, Иваново)

д.х.н., проф. Асланов Л.А. (МГУ, Москва)

д.х.н., проф. Галяметдинов Ю.Г. (КГТУ, Казань)

д.х.н., проф. Горбунова Ю.Г. (ИОНХ РАН, Москва)

д.х.н., проф. Дуров В.А. (МГУ, Москва)

д.х.н., проф. Ильин К.К. (СГУ, Саратов)

проф. Кесслер В.Г. (Швеция)

д.х.н. Киселев М.Г. (ИХР РАН, Иваново)

чл.-корр. РАН Койфман О.И. (ИГХТУ, Иваново)

д.х.н., проф. Колкер А.М. (ИХР РАН, Иваново)

акад. РАН Коновалов А.И. (ИОФХ Каз.НЦ РАН, Казань)

чл.-корр. РАН Кукушкин В.Ю. (СПбГУ, С.-Петербург)

д.х.н. Лебедева Н.Ш. (ИХР РАН, Иваново)

д.х.н., проф. Ломова Т.Н. (ИХР РАН, Иваново)

д.х.н., проф. Лященко А.К. (ИОНХ РАН, Москва)

д.х.н., проф. Мамардашвили Н.Ж. (ИХР РАН, Иваново)

д.х.н., проф. Новоселов Н.П. (СПГУТД, С.-Петербург)

д.х.н., проф. Перлович Г.Л. (ИХР РАН, Иваново)

д.х.н., проф. Родникова М.Н. (ИОНХ РАН, Москва)

д.х.н., проф. Сафонова Л.П. (ИХР РАН, Иваново)

чл.-корр. РАН Смирнова Н.А. (СПбГУ, С.-Петербург)

д.х.н., проф. Соловьев С.Н. (РХТУ, Москва)

д.х.н., проф. Сырбу С.А. (ИГХТУ, Иваново)

акад. РАН Цивадзе А.Ю. (ИФХ РАН, Москва)

д.х.н., проф. Шарнин В.А. (ИГХТУ, Иваново)

Локальный оргкомитет:

Иванов К.В. (ИХР РАН, Иваново)

Ефремова Л.С. (ИХР РАН, Иваново)

Кудрякова Н.О. (ИХР РАН, Иваново)

Куликова Л.Б. (ИХР РАН, Иваново)

Макаров Д.М. (ИХР РАН, Иваново)

Потемкина О.И. (ИХР РАН, Иваново)

Пуховский Ю.П. (ИХР РАН, Иваново)

Рамазанова А.Г. (ИХР РАН, Иваново)

Рябова В.В. (ИХР РАН, Иваново)

Фадеева Ю.А. (ИХР РАН, Иваново)

Оргкомитет Школы-конференции молодых ученых

Председатель:

д.х.н., проф. Захаров А.Г. (ИХР РАН, Иваново)

Ученый секретарь:

к.т.н. Кудрякова Н.О. (ИХР РАН, Иваново)

д.х.н., проф. Агафонов А.В. (ИХР РАН, Иваново)

д.х.н., проф. Асланов Л.А. (МГУ, Москва)

д.х.н., проф. Горбунова Ю.Г. (ИОНХ РАН, Москва)

д.х.н., проф. Дуров В.А. (МГУ, Москва)

д.х.н., проф. Ильин К.К. (СГУ, Саратов)

д.х.н. Киселев М.Г. (ИХР РАН, Иваново)

чл.-корр. РАН Койфман О.И. (ИГХТУ, Иваново)

д.х.н., проф. Колкер А.М. (ИХР РАН, Иваново)

д.х.н., проф. Ломова Т.Н. (ИХР РАН, Иваново)

д.х.н., проф. Новоселов Н.П. (СПГУТД, С.-Петербург)

д.х.н., проф. Перлович Г.Л. (ИХР РАН, Иваново)

д.х.н., проф. Родникова М.Н. (ИОНХ РАН, Москва)

д.х.н., проф. Сафонова Л.П. (ИХР РАН, Иваново)

д.х.н., проф. Соловьев С.Н. (РХТУ, Москва)

д.х.н., проф. Сырбу С.А. (ИГХТУ, Иваново)

д.х.н., проф. Шарнин В.А. (ИГХТУ, Иваново)

Локальный оргкомитет:

Дудина Н.А. (ИХР РАН, Иваново)

Иванов К.В. (ИХР РАН, Иваново)

Макаров Д.М. (ИХР РАН, Иваново)

Суров А.О. (ИХР РАН, Иваново)

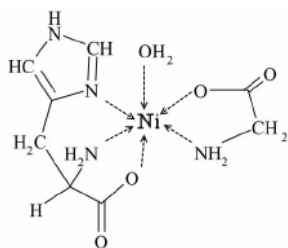
ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ СМЕШАННОЛИГАНДНОГО КОМПЛЕКСА НИКЕЛЯ (II) С ГЛИЦИНОМ И L-ГИСТИДИНОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Метлин А.А., Горболетова Г.Г., Бычкова С.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
bychkova_sv@mail.ru

Термодинамические характеристики реакций комплексообразования никеля (II) с биологически активными лигандами – глицином (L^-) и L-гистидином (Y^-) были изучены в нашей лаборатории потенциометрическим и спектрофотометрическим методами. Результаты исследования показали, что в системе Ni^{2+} –глицин–L-гистидин происходит образование смешанного комплекса состава 1:1:1. Термохимические данные по образованию смешаннолигандного комплекса никеля (II) с глицином и L-гистидином в литературе не были найдены.

Измерения тепловых эффектов смешения и разведения растворов глицина, L-гистидина, $Ni(NO_3)_2$ проводили при 298,15K в ампульном калориметре с изотермической оболочкой и термисторным датчиком температуры. В качестве фонового электролита использовали нитрат калия. Значения ионной силы составляли 0,2, 0,5 и 1,0. Концентрационные условия проведения опытов были подобраны таким образом, чтобы достичь максимального выхода изучаемого комплекса, а поправки на тепловые эффекты побочных процессов свести к минимуму. Из калориметрических измерений в результате математической обработки по программе RRSU были рассчитаны величины тепловых эффектов образования комплекса $NiLY$ при различных значениях ионной силы. Величину изменения энтальпии процесса образования комплекса $NiLY$ при нулевой ионной силе находили по уравнению с одним индивидуальным параметром. Были рассчитаны стандартные термодинамические характеристики (Δ_rH° ; Δ_rG° ; Δ_rS°) процесса комплексообразования частицы $NiLY$.



Смешанный комплекс устойчив к диспропорционированию, т.к. логарифм константы реакции сопропорционирования $NiL_2 + NiY_2 = 2NiLY$ больше нуля. При сравнении термодинамических характеристик реакций образования смешаннолигандного комплекса и однородных комплексов никеля с глицином и L-гистидином было отмечено, что устойчивость к распаду частицы $NiLY$ высока. Обращает на себя внимание довольно большая положительная величина изменения энтропии в реакции сопропорционирования, что должно быть связано с высвобождением молекул воды из координационных сфер однородных комплексов. В то время как изменение энтальпии в рассматриваемой реакции незначительно.

Это может свидетельствовать о высокой устойчивости комплекса $NiLY$ к распаду на однородные. Т.к. эндоэффект от дегидратации, очевидно, компенсируется экзоэффектом стабилизации связей металл-лиганд в смешанном комплексе. Вероятная структура комплекса $NiLY$ приведена на схеме.

Работа выполнена в рамках НИИ Т и К ИГХТУ при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках базовой части государственного задания.

ПОДХОДЫ В ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ К ИССЛЕДОВАНИЮ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПОРФИРИНОВЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ В РАСТВОРАХ

Ходов И.А.^{1,2}, Мамардашвили Н.Ж.¹

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново

²Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань
iakh@isc-ras.ru

Одной из основных задач в координационной супрамолекулярной химии является структурная характеристика самоорганизующихся комплексов в растворах. Ключевым методом при решении подобного рода задач безусловно являются ЯМР спектроскопия.

Было обнаружено, что из-за особенностей химических структур и относительно низких концентраций подобных комплексов в растворах классические подходы в ЯМР спектроскопии, основанные на анализе химических сдвигов, не всегда являются достаточно информативными. Кроме того, интерпретация результатов может осложниться и тем, что ЯМР сигналы в спектрах молекул супрамолекулярных комплексов, зависят от таких факторов как: изменение констант экранирования и изменения распределения электронной плотности при образовании комплекса. Таким образом, вопросы о размерах и стабильности образующихся комплексов остаются открытыми и чтобы получить прямое доказательство образования комплекса и достоверную информацию об их размерах, должны быть использованы более сложные современные подходы в ЯМР спектроскопии.

В настоящей работе для исследования параметров комплексообразования порфириновых супрамолекулярных систем мы применили подход, который основан на анализе двумерной диффузионной спектроскопии высокого разрешения (2D DOSY), а также современных методов корреляционной спектроскопии (2D COSY, 2D ROESY) [1,2]. ЯМР исследования выполнены на оборудовании центра коллективного пользования "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований".

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект No 14-13-00232).

1. I.A. Khodov, M.Yu. Nikiforov, G.A. Alper, G.M. Mamardashvili, N.Zh. Mamardashvili, O.I. Koifman. *J. Mol. Struct.*, 2015, **1081**, 426–430.
2. N.G. Bichan, E.Yu. Tyulyaeva, I.A. Khodov, T.N. Lomova. *J. Mol. Struct.*, 2014, **1061**, 82–89.

VOLUME STUDIES ON L-PHENYLALANINE IN AQUEOUS BUFFER SOLUTIONS OF NICOTINIC ACID AT VARIOUS TEMPERATURES

Tyunina E.Yu., Badelin V.G., Tarasova G.N.

*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Science, Ivanovo, Russia
tey@isc-ras.ru*

In recent years, there has been growing interest in the interactions between protein and biological active molecules due to its many applications in biosciences, food, cosmetic, drug delivery and biotechnological processes. The study of driving forces for the association process is difficult because of the complexity of interactions in such a large molecule. To understand fine details, interactions between aromatic amino acid (L-phenylalanine) and heterocyclic ligand (nicotinic acid) in aqueous buffer solutions (*pH* 7.35) were studied by volumetric method. The densities of the L-phenylalanine (Phe)-buffer, nicotinic acid (NA)-buffer and L-phenylalanine-nicotinic acid-buffer mixtures were determined at $T=(288.15, 298.15, 303.15, 308.15 \text{ and } 313.15)$ K using the density meter DSA 5000 M (Anton Paar). The temperature inside the densimeter was controlled to $\pm 1 \cdot 10^{-3}$ K by built-in Peltier device. The sensitivity of the instrument corresponds to a precision in density measurements was $1 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-3}$. The standard uncertainty of the density was within $\pm 4 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-3}$.

The apparent molar volumes of Phe ($V_{\phi, \text{Phe}}$) in buffer and in buffer nicotinic acid solutions (concentrations of $0.0023\text{-}0.0364 \text{ mol kg}^{-1}$) were evaluated. The interaction of Phe with NA is accompanied by complex formation, that as the function $V_{\phi, \text{Phe}}=f(m_{\text{NA}})$ has a maximum corresponding to the stoichiometry of the complex. The binding constants and stoichiometry have been deduced from volumes data and application of Young's rule [1]. The stoichiometry of complexes is found to depend on temperature.

The increase in the partial molar volumes of Phe ($V_{\phi, \text{Phe}}^0$) in aqueous buffer NA solutions with increase in temperature is due to the release of water molecules from the hydration layers of L-phenylalanine zwitterions and nicotinic acid molecules. The interactions of solute-solute and Phe-NA increase giving rise to an increased $V_{\phi, \text{Phe}}^0$ values.

The transfer volumes have been interpreted on the basis of a model of overlapping solute solvation shells. With reference to volumetric properties, this model predict an increase of the volume of the solute ($\Delta V_{\text{tr}} > 0$) if the interactions are due to hydrogen bonds, electrostatic forces etc. A decrease of the volume ($\Delta V_{\text{tr}} < 0$) occurs if the interaction is caused by nonpolar groups (hydrophobic forces). The complexes of Phe with NA molecules can be formed due to zwitterion-hydrophilic interactions, hydrophobic forces, H-bonding and staking effect. The volumes of transfer of Phe from buffer to buffer nicotinic acid solutions are positive. It is known that the Phe/NA complex formation is an endothermal process [2]. Thus, we assumed that hydrophobic effects play a predominant role in the complex formation of Phe with nicotinic acid. At the same time, the H-bonds between the polar COO^- group of anionic form of NA and amino group NH_3^+ of amino acids are also formed.

1. T.F. Young, M.B. Smith. *J. Phys. Chem.*, 1954, **58**, 716-724.
2. V.G. Badelin, E.Yu. Tyunina, I.N. Mezhevoi, G.N. Tarasova. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2013, **87**, 1306-1309.

MEDIUM EFFECT ON HYDROGEN BONDED COMPLEXES OF L-ASCORBIC ACID WITH DIETHYLSULFOXIDE: QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS

Zatikyan A.L., Markarian S.A.

*Department of Chemistry, Yerevan State University, Yerevan, Armenia,
ashkhen@ysu.am*

Stable nonlinear bound hydrogen-bonded molecular complexes of L-Ascorbic acid with diethylsulfoxide (L-AA/DESO) have been predicted by *ab initio* computations at the RHF/6-31+G* level of theory. The DFT/B3LYP method with 6-31+G* basis set was used to predict the geometries of L-AA, DESO and their