

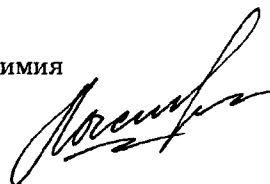
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

**Лысинова
Марина Борисовна**

**Спектроскопия усиленного поверхностью
комбинационного рассеяния и квантовохимическое
моделирование бифункциональных лигандов**

Специальность 02.00.04 – физическая химия



АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Санкт-Петербург

2004

Работа выполнена на кафедре физической химии химического факультета Санкт-Петербургского государственного университета.

Научный руководитель: доктор химических наук,
старший научный сотрудник
Михельсон
Константин Николаевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Барановский Виктор Иванович
кандидат физико-математических наук
Центер Марина Яковлевна

Ведущая организация: Казанский Государственный
Университет
Химический факультет

Защита состоится 10 июня 2004 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 212.232.40 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора наук при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199004, Санкт-Петербург, Средний проспект В.О., д. 41/43, БХА.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. А.М. Горького СПбГУ, Университетская наб., 7/9.

Автореферат разослан "5" мая 2004 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, доктор химических наук, профессор
Белюстин А.А.



2006-4
9404

2158472

Общая характеристика работы

Актуальность темы

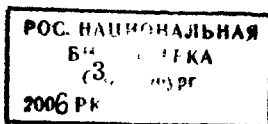
Исследование возбужденного состояния создает теоретическую базу для описания процессов аккумуляции, преобразования и транспорта энергии. Особого внимания заслуживают процессы с переносом электрона, в связи с возможностью их протекания в фотоэлементах, устройствах на основе проводящих полимеров и веществ, обладающих нелинейными оптическими свойствами.

Поскольку прямые экспериментальные методы исследования возбужденного состояния практически отсутствуют, источником информации о геометрической и электронной структуре молекул в возбужденном состоянии являются электронно-колебательные спектры. Так, по данным спектроскопии резонансного комбинационного рассеяния можно судить об изменении геометрии молекулы при возбуждении.

Процессы, имеющие место при химическом возбуждении усиленного поверхностью комбинационного рассеяния (УПКР), во многом аналогичны резонансному комбинационному рассеянию. Оба процесса включают фотоиндуцированный перенос электрона: внутримолекулярный перенос заряда в случае РКР или перенос заряда между металлом и адсорбатом в случае УПКР. Локальные взаимодействия между молекулой и поверхностью металла, наряду с возбуждением поверхностных резонансов, вносят существенный вклад в усиление спектра на поверхности по сравнению со спектром объемного КР. Таким образом, для корректного теоретического описания явления УПКР важен учет химической составляющей.

Спектроскопия УПКР – быстро развивающаяся область спектроскопии, активно применяемая для исследования монослоев молекул на микрошероховатых поверхностях или коллоидных частицах металлов. Благодаря уникальной чувствительности этого метода перспективно развитие его аналитических приложений, в том числе для распознавания частиц, не имеющих собственного колебательного спектра.

В этой связи особую актуальность приобретает теоретическое предсказание спектров УПКР, базирующееся на модельных представлениях о природе усиления при образовании поверхностных комплексов с переносом заряда. На основании результатов квантово-химических расчётов таких спектров станет возможным прогнозирование новых сенсорных веществ для датчиков на основе эффекта УПКР.



Целью настоящей работы являлось изучение влияния комплексообразования селективного фрагмента бифункционального лиганда (БФЛ) с компонентом раствора (ионом лития) на спектр усиленного поверхностью комбинационного рассеяния адсорбированного БФЛ.

В соответствии с целью работы предусматривалось решение следующих задач:

1. Квантовохимическое моделирование спектров УПКР бифункциональных лигандов и их комплексов по одной или двум функциональным группам.

2. Выяснение влияния характера распределения электронной плотности в молекулах БФЛ на изменение спектра УПКР при комплексообразовании с ионом лития.

3. Синтез бифункциональных лигандов на основе 1,10-фенантролина и 2,2'-бипиридила и экспериментальная проверка возможности их использования в качестве сенсорных веществ для создания оптических датчиков на основе сигнала УПКР.

Научная новизна работы

Сформулированы требования к новым сенсорным веществам для создания оптических датчиков на основе аналитического сигнала УПКР.

Синтезированы два новых бифункциональных лиганда, представляющие собой азагетероциклы с селективными фрагментами краун-эфиров, зарегистрированы их спектры УПКР.

Впервые предложена модель поверхностного комплекса с переносом заряда, рассматривающая атом серебра как донор электрона. До сих пор в литературе возбужденное состояние адсорбата моделировалось анион-радикалом без учета влияния атома металла.

Впервые показано, что оценка распределения интенсивностей в спектрах УПКР бифункциональных лигандов может быть проведена на основе простой модели поверхностного комплекса с переносом заряда в приближении Франка-Кондона.

Получено квантовохимическое обоснование чувствительности спектра усиленного поверхностью КР адсорбированного БФЛ к образованию сенсорным фрагментом комплексов с компонентами раствора.

Практическая значимость

Предложенные в работе бифункциональные лиганды могут быть использованы для создания оптических датчиков на основе сигнала УПКР.

Спектр УПКР может служить аналитическим сигналом для распознавания компонентов раствора, не имеющих собственного колебательного спектра.

Предложенная модель квантовохимического прогнозирования изменения спектра УПКР бифункционального лиганда не содержит эмпирических параметров и может быть распространена на другие классы веществ.

Положения, выносимые на защиту

1. Изменения в спектре усиленного поверхностью КР при комплексообразовании сенсорного фрагмента бифункционального лиганда можно прогнозировать на основании изложенного в работе подхода.

2. Теория интенсивности спектров резонансного комбинационного рассеяния в адиабатическом приближении применима для интерпретации спектров усиленного поверхностью КР.

3. Простая модель комплекса с переносом заряда “металл – адсорбат” может быть использована для описания хемосорбции бифункционального лиганда на поверхности серебра.

Апробация работы и публикации

Основное содержание диссертации отражено в 5-ти опубликованных научных работах, в том числе в 1-ой статье, 4-х тезисах докладов. Результаты исследования докладывались на всероссийской конференции с международным участием “Сенсор-2000” (19-23 июня 2000, С-Петербург, Россия), VIII Международной конференции “Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах” (8-11 октября 2001, Иваново, Россия), The XIV International Conference on Chemical Thermodynamics (July 1-5, 2002, St-Peterburg, Russia), 6-th Session of the Vladimir A. Fock School for Quantum and Computational Chemistry (May 12-16, 2003, Novgorod, Russia)

Структура и объем работы

Диссертационная работа объемом 152 страницы машинописного текста состоит из введения, обзора литературы, описания объектов и методик исследования, результатов спектроскопических экспериментов и квантовохимических расчетов, обсуждения результатов, выводов и приложения. В диссертации приводится 32 рисунка, 3 таблицы, список литературы, включающий 87 наименований.

Основное содержание диссертационной работы

Во **введении** кратко излагается актуальность исследования и цели работы.

Первая глава посвящена обзору литературы, включающему общие представления о принципах расчетов электронно-колебательных спектров. Подробно изложены вопросы, относящиеся к выбору молекулярной модели и приближений, используемых при расчете спектров.

Большое внимание уделяется рассмотрению теоретических аспектов спектроскопии усиленного поверхностью комбинационного рассеяния – основного экспериментального метода, используемого в данной работе.

Рассмотрены методики анализа спектров УПКР на основании представлений о химическом механизме усиления спектров комбинационного рассеяния веществ, адсорбированных на металлических поверхностях.

Вторая глава посвящена характеристике объектов и методов, использованных в работе.

В качестве объектов исследования выбраны гетероциклические краун-эфиры, включающие фрагменты 2,2'-бипиридила и 1,10-фенантролина. Эти соединения относятся к классу бифункциональных лигандов (БФЛ), молекулы которых способны к одновременному образованию комплексов с двумя катионами.

Два наиболее перспективных вещества получены и охарактеризованы впервые.

Исследованные в работе вещества различаются способностью ароматических колец гетероцикла к вращению, количеством и природой донорных атомов краун-фрагмента и способом соединения этих частей бифункционального лиганда. Селективные фрагменты, представляющие собой краун-эфир с четырьмя комплексообразующими атомами, наиболее подходят для образования комплексов с катионами лития.

Во второй главе приводятся методики синтеза, спектроскопических исследований и квантовохимического моделирования БФЛ и их комплексов с катионами лития и серебра.

В третьей главе приводятся и обсуждаются полученные результаты.

Принято считать, что явление УПКР обусловлено двумя причинами: электромагнитным усилением локального поля и химическим взаимодействием адсорбированного вещества с поверхностью, приводящим к образованию комплексов с переносом заряда между металлом и адсорбатом. Вопрос о том, какой вклад является определяющим, в настоящее время не решен. По-видимому,

большое значение для доминирования того или иного механизма имеет размер микрошероховатостей (адатомов). Отмечалось, что при размере адатомов порядка 10-100 нм доминирует эффект переноса заряда “металл-лиганд”, для шкалы 100-300 нм доминирует эффект локального поля.

Химическая составляющая усиления КР поверхностью металла, как и резонансное комбинационное рассеяние (РКР) включает фотоиндуцированный перенос электрона (внутримолекулярный в случае РКР или перенос заряда между металлом и адсорбатом в случае УПКР).

На этом основании в данной работе квантовохимическое моделирование спектров УПКР проводилось с использованием более общей, детально разработанной теории интенсивностей спектров РКР.

Спектроскопия усиленного поверхностью КР является уникальной аналитической методикой, позволяющей детектировать следовые количества веществ (до 10^{-15} моль/л). Кроме того метод УПКР может быть использован для изучения взаимодействий адсорбированного вещества с компонентами раствора, в том числе не имеющими собственного спектра УПКР, например процессов протонирования или комплексообразования между адсорбатом и катионом.

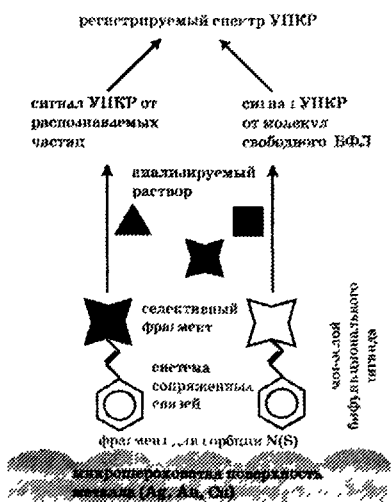


Рис.1. Схема распознавания частиц, не имеющих собственного колебательного спектра.

Практическое применение этого метода для молекулярного распознавания веществ предполагает разработку теоретических основ функционирования сенсорных устройств на основе сигнала УПКР. В настоящей работе предпринята попытка на основании данных квантовохимических неэмпирических расчетов предсказать изменения в спектре УПКР, вызванные комплексообразованием сенсорного вещества с определяемой частицей.

На рис.1 представлена модель оптического датчика, в которой спектр УПКР выступает в качестве аналитического сигнала на частицы, не имеющие собственного колебательного спектра.

Нами сформулированы следующие требования к веществам, которые могут быть использованы для создания такого рода сенсоров:

- наличие функциональной группы, дающей устойчивые комплексы с определяемой частью в присутствии мешающих;
- наличие атомов (групп), ответственных за адсорбцию на поверхности металла;
- наличие системы сопряженных связей между фрагментами молекулы.

Одна из основных идей работы состоит в том, что для возникновения отклика сигнала УПКР на комплексообразование сенсорного фрагмента важен способ соединения частей молекулы, т.е. система сопряжения, которая изначально существует в молекуле, либо возникает при взаимодействии с металлической поверхностью или определяемым веществом.

Исследуемые в работе лиганды представляют собой производные 2,2'-бипиридила и 1,10-фенантролина – одно ациклическое соединение (3,3'-дикарбометокси-2,2'-бипиридил) и четыре молекулы с комплексообразующим фрагментом краун-эфира (рис. 2).

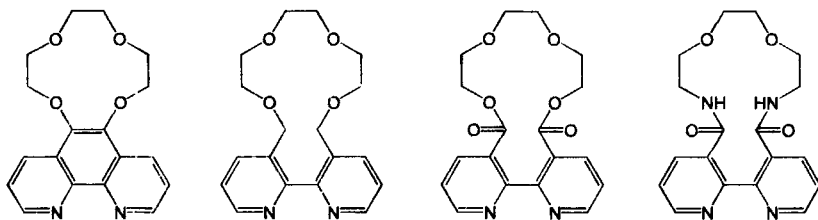


Рис.2. Бифункциональные лиганды на основе 2,2'- бипиридила и 1,10-фенантролина с фрагментом краун-эфира.

Вещества различаются степенью делокализации электронной плотности между частями молекулы, вследствие чего ожидаются различия в чувствительности спектра УПКР к комплексообразованию сенсорной группы. В качестве определяемой частицы в работе рассматривается катион лития.

В условиях спектроскопии УПКР бифункциональные лиганды адсорбируются на поверхности серебра. Поверхностный комплекс с переносом заряда образуется при взаимодействии неподеленных пар атомов азота гетероциклического фрагмента с адатомами. При этом конформация сенсорной части лиганда из-

меняется таким образом, что становится возможным образование комплексов с определяемой частицей (катионом лития).

Экспериментальные свидетельства конформационных изменений лигандов при одновременном образовании комплексов по двум функциям получены с использованием спектроскопии ^1H ЯМР.

На примере одного из лигандов показано (рис. 3), что изменение положения сигналов алифатических протонов краун-фрагмента при комплексообразовании с литием наблюдается только в том случае, если в системе присутствуют ионы серебра. В то же время, только при комплексообразовании с катионом лития изменяется положение сигналов ароматических протонов. Т.е. вследствие значительного перераспределения электронной плотности между фрагментами молекулы при образовании комплексов типа $\text{Ag}^+ - \text{L} - \text{Li}^+$, информация о комплексообразовании сенсорной группы передается на гетероциклический фрагмент.

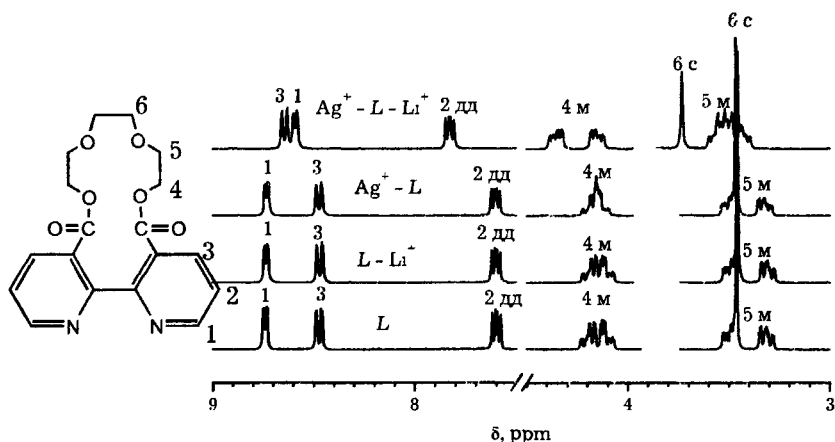


Рис.3. Спектры ^1H ЯМР растворов в $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$. $C_L = C_{\text{AgNO}_3} = C_{\text{LiClO}_4} = 0,05 \text{ M}$.

Следовательно, изучаемые БФЛ удовлетворяют условиям, сформулированным для сенсорных веществ.

Для прогнозирования изменений в спектре усиленного поверхностно комбинационного рассеяния, вызванных комплексообразованием сенсорного фрагмента с катионом лития, в настоящей работе используются данные неэмпирических квантовохимических расчетов.

Расчет фотоиндуцированного возбужденного состояния лигандов, химически сорбированных на поверхности серебра, проводил-

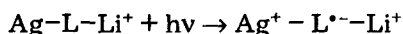
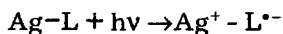
ся в приближении Франка-Кондона без учета вибронных взаимодействий и эффекта Душинского.

Рассматривалось единственное изолированное возбужденное состояние адсорбата, которое может быть достигнуто в результате вертикального переноса электрона с s-уровня атома металла на молекулярные орбитали лиганда.

Большинство современных квантовохимических расчетов спектров УПКР основано на модели, представляющей адсорбированный лиганд как анион-радикал без учета влияния атома металла. В данной работе моделью УПКР-активного комплекса с переносом заряда служит система

$Ag^+ (Ag^0)\text{-БФЛ (в основном и возбужденном состоянии) -Li}^+$

Бифункциональный лиганд в возбужденном состоянии согласно модели представляет собой молекулярную систему с одним неспаренным электроном, т.е. анион-радикал. Мультиплетность такой частицы равна двум (D_0). Такая модель комплекса "металл-адсорбат" предполагает перенос полного электрона.



Одно из приближений, использованных в данной работе при расчете геометрической и электронной структуры поверхностных комплексов БФЛ, состоит в том, что металлическая поверхность моделируется единственным атомом (ионом) серебра. Такое приближение можно считать удовлетворительным, так как химический механизм возбуждения спектров УПКР доминирует при наличии на поверхности металла микрошероховатостей размером 10-100 нм.

Необходимость учета поверхности обусловлена спецификой исследуемых объектов. Молекула 2,2'-бипиридила и ее 3,3'-производные в объеме раствора, как и в газовой фазе, имеют транс-конформацию. Но в образовании комплекса с переходным металлом участвуют оба атома азота, о чем свидетельствуют известные из литературы рентгеноструктурные данные для объемной фазы и исследования адсорбированных на поверхности металла молекул 2,2'-бипиридила, проведенные методом сканирующей туннельной микроскопии.

Основной подход, использованный в данной работе, состоит в комбинировании спектроскопических и квантовохимических методов для описания перераспределения электронной плотности

бифункционального лиганда при комплексобразовании сенсорного фрагмента краун-эфира с катионом лития.

Методами RHF (для основного состояния) и ROHF (для анионрадикала лиганда в модели возбужденного состояния) рассчитаны оптимизированные геометрии и колебательные спектры БФЛ в комбинирующих электронных состояниях.

Различие геометрии двух рассматриваемых электронных состояний выражается как функция внутренних координат (ΔR), которые связаны с вектором безразмерных смещений (ΔQ) через обратную матрицу форм нормальных колебаний L^{-1} :

$$\Delta Q = L^{-1} \Delta R$$

Величины ΔQ представляют собой смещения между минимумами поверхностей потенциальной энергии рассматриваемых электронных состояний вдоль каждой нормальной координаты и содержат величины усиления колебаний при переносе заряда через франк-кондоновский фактор.

Матрица L (или обратная ей матрица L^{-1}) может быть получена при разложении нормальных колебаний по $3N-6$ внутренним координатам, представляющим собой геометрические параметры молекулы. В случае комплексов исследуемых БФЛ задача выбора набора внутренних координат не является тривиальной, так как указанные комплексы могут включать до восьми конденсированных циклов. В этих условиях довольно сложно избежать появления линейных зависимостей между координатами.

При выборе набора внутренних координат принимались во внимание следующие соображения:

- выбранный набор внутренних координат должен быть полным (т.е. содержать $3N-6$ координат);
- должны быть включены все пары эквивалентных координат, симметричных относительно главной оси симметрии молекулы;
- набор должен содержать минимально возможное число торсионных углов, так как их наличие обуславливает появление линейных зависимостей;
- используемые в наборе торсионные углы должны быть предпочтительно заданы как углы между атомами, связанными преобразованиями симметрии;
- все координаты должны включать физически связанные атомы, чтобы соответствующая силовая постоянная была вещественной.

Для каждого из исследованных лигандов определен набор внутренних координат, общий для лиганда и всех его комплексов как в основном, так и в возбужденном состоянии. Предложенный набор внутренних координат является практически универсальным для всех изученных лигандов, что позволяет анализировать не только изменения внутренних координат лиганда при комплексообразовании, но и проводить сопоставление лигандов между собой.

Интенсивности полос в спектре РКР пропорциональны безразмерным смещениям и выражаются уравнением

$$I_i = k \Delta Q_i^2 \nu_i^2$$

где ν_i — частота i -го нормального колебания.

Для расчета интенсивностей РКР использовались исправленные частоты нормальных колебаний. Для этого рассчитанные с помощью программы GAMESS колебательные частоты были домножены на фактор 0.89.

Поправочный множитель был определен как угловой коэффициент корреляционных зависимостей экспериментальных колебательных частот молекулы фенантролина и ее дейтероаналога от колебательных частот, рассчитанных методом RHF.

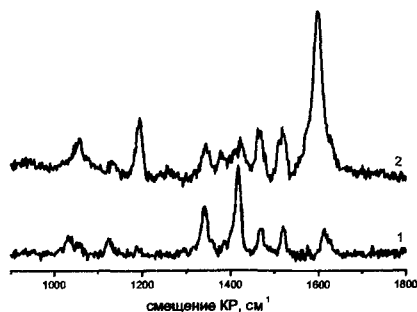


Рис. 4. Спектры 1,10-фенантролин-12-краун-4 КР кристалла (1) и УПКР (2) на поверхности серебряного электрода $E = -200$ мВ.

Образование комплексов с переносом заряда при возбуждении спектров УПКР приводит к существенному перераспределению интенсивностей по сравнению со спектрами объемного КР.

На рис. 4 проводится сопоставление спектров объемного КР кристалла одного из исследуемых БФЛ, 1,10-фенантролин-12-краун-4, и его спектра УПКР на поверхности серебряного электрода при потенциале -200 мВ в диапазоне $900-1800$ см^{-1} .

Относительные интенсивности полос колебаний в этих спектрах значительно различаются, что свидетельствует о различии действующих правил отбора.

В указанном диапазоне находятся полосы колебаний $\delta(\text{C-H})$, $\nu(\text{C-C})$, $\nu(\text{C-N})$ свободного и координированного лиганда.

Наиболее интенсивными в спектре объемного КР являются полосы с частотами 1341, 1418, 1470 и 1523 см^{-1} . Значительно меньшую интенсивность имеют колебания с частотами 1190 и 1596 см^{-1} . Все указанные колебания представляют собой смещения атомов в плоскости колец фенантролина.

В спектре УПКР интенсивность колебаний 1190 и 1596 см^{-1} значительно возрастает по сравнению со спектром КР кристалла. При этом наиболее интенсивная в спектре КР кристалла полоса 1418 см^{-1} практически исчезает в спектре УПКР.

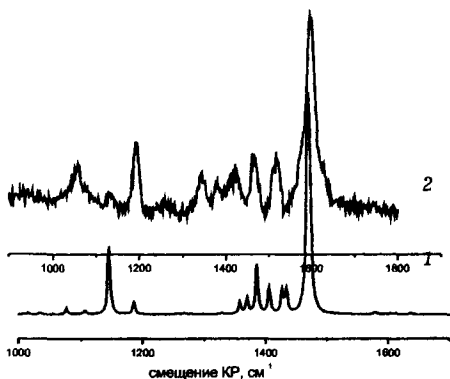


Рис. 5. Расчетный спектр РКР (1) и экспериментальный спектр УПКР (2) 1,10-фенантролин-12-краун-4 (поверхность серебряного электрода $E = -200$ мВ).

Наиболее интенсивных колебаний в экспериментальном и расчетном спектре УПКР, сравнение их относительных интенсивностей (рис. 5,2) позволяет соотнести полосы 1190 и 1596 см^{-1} с наиболее интенсивными колебаниями в расчетном спектре.

Основываясь на принципе Франка-Кондона можно показать, что если конфигурация многоатомной молекулы не изменяется при электронном переходе, то с электронным движением будет взаимодействовать только нормальные координаты, соответствующие симметричным колебаниям. В случае УПКР спектра 1,10-фенантролин-12-краун-4 полученный результат полностью соответствует правилу отбора по симметрии при вертикальном переносе заряда.

В рассчитанном на основании анализа изменения равновесной геометрии при электронном переходе S_0-D_0 спектре 1,10-фенантролин-12-краун-4 наиболее интенсивными являются полосы 1145 и 1470 см^{-1} (рис.5,1). Соответствующие колебания представляют собой симметричные смещения атомов водорода в плоскости фенантролинового фрагмента, т.е. относятся к классу полносимметричных колебаний.

Несмотря на существенные различия в абсолютных значениях частот

Величины ΔQ для комплексов типа $Ag^+ - L - Li^+$ были рассчитаны на основании данных об изменении геометрии при электронном переходе $S_0 - D_0$. Полученные значения безразмерных смещений были использованы для расчета относительных интенсивностей полос в спектрах УПКР соответствующих комплексов.

На рис. 6, 7 проводится сопоставление расчетных спектров комплексов двух БФЛ, 3,3'-дикарбометокси-2,2'-бипиридила (рис.6) и 1,10-фенантролин-12-краун-4 (рис.7), содержащих только ион серебра(1) и два катиона (Ag^+ , Li^+) одновременно (2).

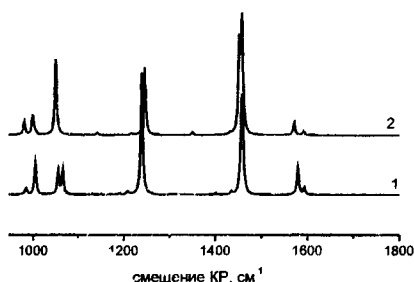


Рис.6. Модельные спектры УПКР комплексов $Ag^+ - L$ (1) и $Ag^+ - L - Li^+$ (2). $L = 3,3'$ -дикарбометокси-2,2'-бипиридил.

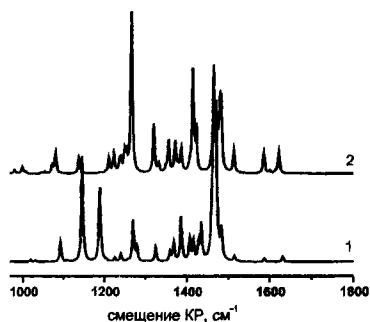


Рис.7. Модельные спектры УПКР комплексов $Ag^+ - L$ (1) и $Ag^+ - L - Li^+$ (2). $L = 1,10$ -фенантролин-12-краун-4.

Под чувствительностью спектра к комплексообразованию в данном случае подразумеваются изменения числа, положения и интенсивности полос. Для рассматриваемых в работе лигандов чувствительность спектра УПКР к образованию комплексов краун-эфира с Li^+ существенно различается.

Предложенная модель предсказывает наименьшие изменения в спектре ациклического лиганда - 3,3'-дикарбометокси-2,2'-бипиридила (рис. 6) и наибольшие - в случае самого сопряженного лиганда - 1,10-фенантролин-12-краун-4 (рис. 7).

Возможность прогнозирования, даже на качественном уровне, влияния комплексообразования на спектр УПКР позволяет использовать изложенный подход как один из инструментов для молекулярного распознавания частиц, не имеющих собственного колебательного спектра.

Изученные в работе вещества – краун-производные азатетрациклических соединений – лишь один из возможных классов БФЛ. На примере этих соединений разработана методика квантовохимического прогнозирования изменений спектра УПКР при комплексообразовании селективного фрагмента лиганда. Поскольку модель не содержит эмпирических данных о геометрической и электронной структуре лигандов, использованный в работе подход может быть распространён на другие классы объектов.

В заключении подведены общие итоги работы. Поскольку зависимость спектра УПКР адсорбата от потенциала электрода может быть обусловлена как полнотой переноса электрона от металла к лиганду, так и ориентацией адсорбата относительно поверхности, важной задачей на будущее представляется уточнение использованной в работе модели при сопоставлении расчётных и экспериментальных зависимостей спектров УПКР от потенциала электрода.

Выводы

Впервые предложена модель поверхностного комплекса с переносом заряда, рассматривающая атом серебра как донор электрона. До сих пор в литературе возбужденное состояние адсорбата моделировалось анион-радикалом без учета влияния атома металла.

Простая модель поверхностного комплекса с переносом заряда в приближении Франка-Кондона позволяет достоверно оценить распределение интенсивностей в спектрах УПКР бифункциональных лигандов.

Сформулированы требования к новым сенсорным веществам для создания оптических датчиков на основе аналитического сигнала УПКР.

Впервые синтезированы бифункциональные лиганды, представляющие собой азатетрациклы с селективными фрагментами краун-эфиров, зарегистрированы их спектры УПКР.

На основании квантовохимических расчётов показано, что спектр усиленного поверхностью КР чувствителен к процессам образования комплексов сенсорного вещества с компонентами раствора, не имеющими собственного колебательного спектра. Предложенные в работе бифункциональные лиганды могут быть использованы для создания оптических датчиков на основе сигнала УПКР.

Значительное участие в руководстве работой принимала к.х.н. Анна Сергеевна Денисова

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. А.С. Денисова, М.Б. Лысинова. Комплексообразование в системе 1,10-фенантролин – LiClO_4 (NaClO_4) – ацетон по данным ИК спектроскопии. // ЖОХ 2002, Т. 72, N 6, С. 881-891.

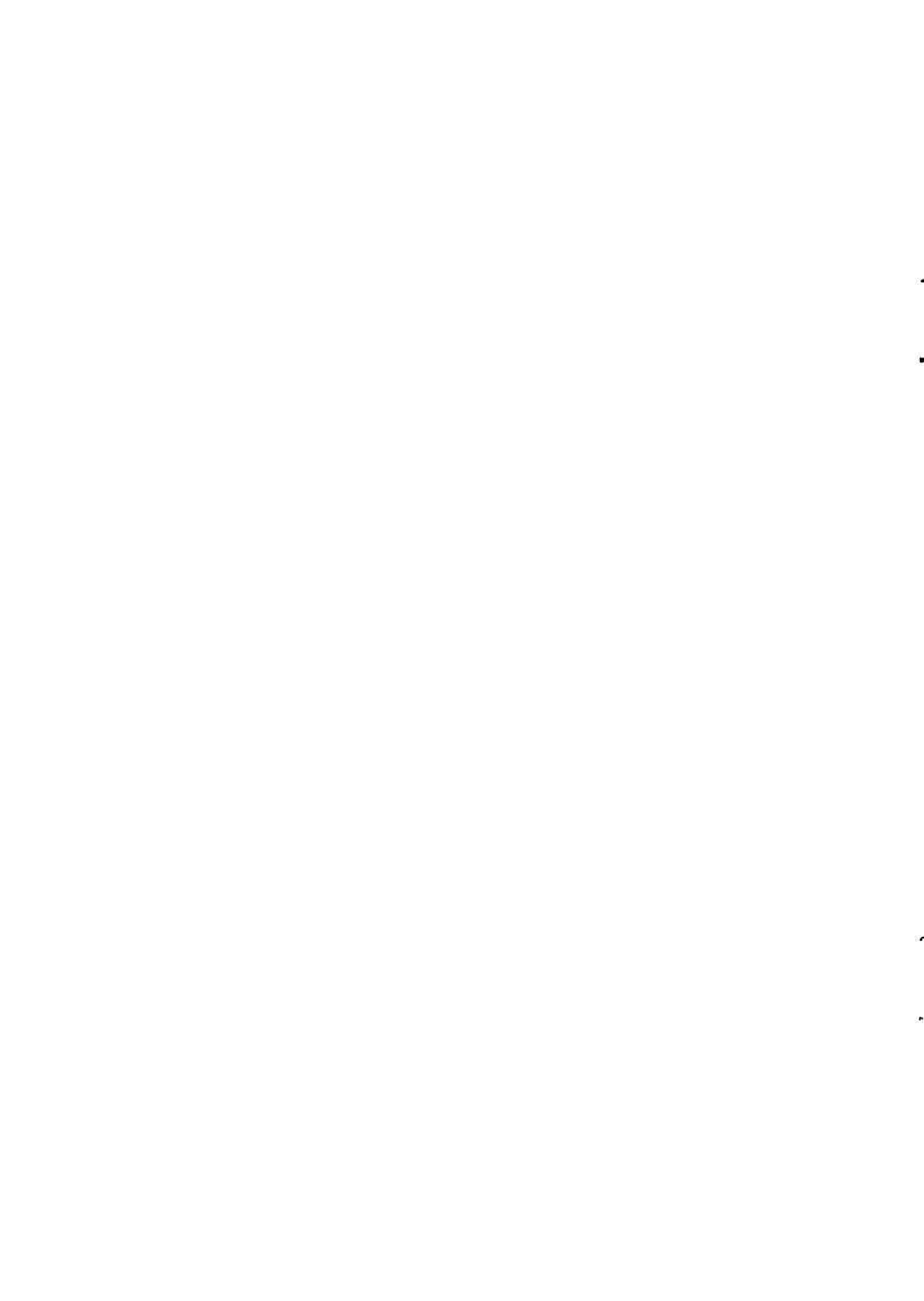
2. М.Б. Лысинова, А.С. Денисова, К.Н. Михельсон. Моделирование селективности литиевых сенсоров: ступенчатые константы комплексообразования, полученные спектроскопическими методами. // Тезисы докладов Всероссийской конференции с международным участием “Сенсор-2000”. С.-Петербург, 2000. С. 120.

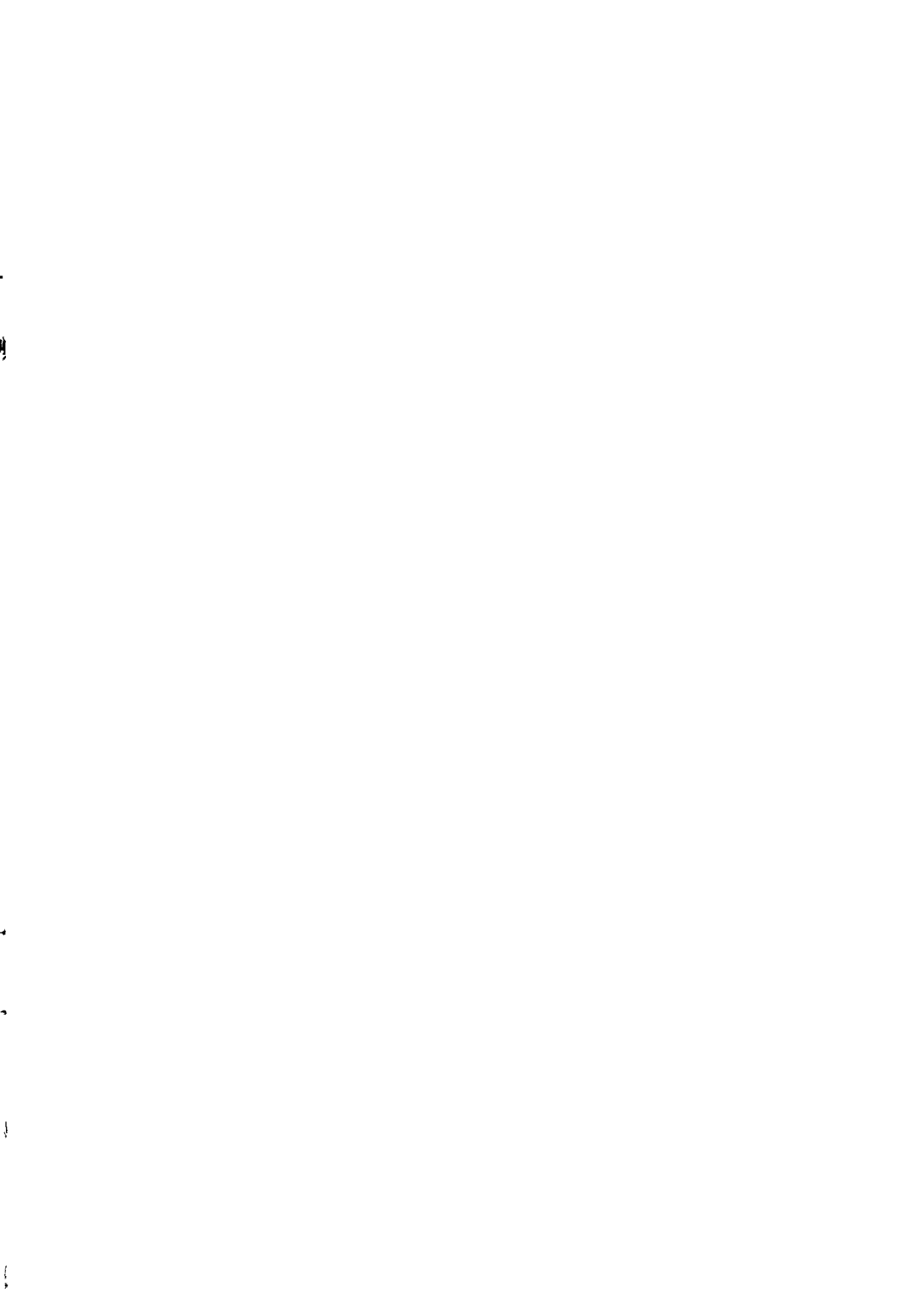
3. М.Б. Лысинова, А.С. Денисова. Ступенчатые константы комплексообразования катионов лития и натрия с производными 1,10-фенантролина по данным колебательной спектроскопии. // VIII Международная конференция “Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах”. Тезисы докладов. Иваново, 2001. С.45

4. Anna S. Denisova, Marina B. Lysinova. Thermodynamic characteristics of 1,10-phenanthroline complexation with lithium and sodium cations: IR spectroscopy data and ab initio calculations. // The XIV International Conference on Chemical Thermodynamics. 2002. St-Peterburg, Russia P.260

5. Anna S. Denisova, Marina B. Lysinova. Ab initio RHF calculation of dimethyl ether of 3,3'-dicarboxy-2,2'-bipyridine as bifunctional ligand. // 6-th Session of the Vladimir A. Fock School for Quantum and Computational Chemistry 2003. Novgorod. Russia. N. 812.

Лицензия ЛР № 040815 от 22.05 97
Подписано к печати 27.04.2004. Формат бумаги 60x84 1/16.
Бумага офсетная. Печать ризографическая. Объем 1 п.л.
Тираж 100 экз. Заказ № 3251.
Отпечатано в отделе оперативной полиграфии НИИХ СПбГУ
с оригинал-макета заказчика.
198504, Санкт-Петербург, Старый Петергоф,
Университетский пр., 26.





02.02

РНБ Русский фонд

2006-4

9404

13 МАЙ 2004