На правах рукописи

МАРФИН Юрий Сергеевич

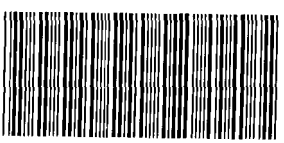
МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ, ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНОВ И ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

02.00.01 – неорганическая химия
02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

- 8 НОЯ 2012



005054396

Иваново – 2012

Работа выполнена на кафедре неорганической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» (г. Иваново)

Научные руководители:
доктор химических наук, профессор — **Антина Елена Владимировна**

кандидат химических наук, доцент — **Румянцев Евгений Владимирович**

Официальные оппоненты:
доктор химических наук, профессор — **Гладышев Павел Павлович** (ГБОУ ВПО Московской области Международный Университет природы, общества и человека «Дубна», профессор кафедры химии, геохимии и космохимии)

доктор химических наук, профессор — **Лыткин Александр Иванович** (ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет», профессор кафедры аналитической химии)

Ведущая организация:
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» (г. Томск)

Защита состоится «26» ноября 2012 г. в 10.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.063.06 при ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу:
153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7.

Тел.: (4932) 32-54-33 Факс: (4932) 32-54-33 e-mail: dissovet@isuct.ru

С диссертацией можно ознакомиться в Информационном центре Ивановского государственного химико-технологического университета по адресу:
153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 10.

Автореферат разослан «25» октября 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.063.06 Егорова Елена Владимировна
e-mail: Egorova-D6@yandex.ru

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Химия линейных олигопирролов – семейства соединений, структурный остов которых составляет молекула дипирролилметена, получила в настоящее время широкое развитие [1]. В первую очередь, это обусловлено большим разнообразием структурных типов и практически значимыми физико-химическими свойствами, проявляющимися, в особенности, у координационных соединений. Сочетание легко поляризуемой π-электронной системы лиганда и координационного центра (*p*-, *d*- и *f*-элементы) приводит к появлению внутримолекулярного переноса заряда, вследствие чего они обладают набором спектральных и фотофизических характеристик, необходимых для создания флуоресцентных меток и сенсоров, компонентов супрамолекулярных ансамблей и гибридных материалов с функцией оптического преобразования [2]. Направленное регулирование таких свойств можно осуществлять путем варьирования «внутренних», в основном, структурных факторов, и «внешних» условий (природа сольватного окружения в растворах или полимерной матрицы в гибридных материалах). Таким образом, разработка методов направленной функционализации комплексов дипирролилметенов как за счет изменения их структуры, так и включения в разнообразные по природе гибридные материалы на основе матриц органического и неорганического происхождения является актуальной междисциплинарной задачей современной химической науки, находящейся на стыке неорганической и физической химии.

Тем не менее, такие ключевые аспекты рассматриваемой области, как механизмы комплексообразования дипирролилметенов, пути и способы получения гибридных материалов на их основе, закономерности влияния различных факторов на практически полезные свойства соединений до настоящего времени изучены в недостаточном объеме. В частности, не имеется надежного обоснования использования методологических приемов к получению гибридных материалов с использованием комплексов дипирролилметенов, недостаточно исследованы изменения физико-химических характеристик соединений при их взаимодействии с полимерной матрицей и др. Настоящее исследование направлено на устранение обозначенных проблем и является продолжением и развитием предыдущих работ в области химии линейных олигопирролов, проводимых в Научно-образовательном центре «Теоретическая и экспериментальная химия» Ивановского государственного химико-технологического университета и Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН.

Разделы работы и отдельные ее этапы выполнены при поддержке АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2011 годы) (проект № 2.1.1/827), ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (Соглашение № 14.132.21.1448, ГК № 14.740.11.0617), гранта Президента Российской Федерации для молодых российских ученых (проект МК-02.120.11.313).

Доклады, сделанные по результатам работы, были отмечены дипломами на Международной конференции «Environment. Development. Engineering. Modelling» (Польша, Краков, 2008), XII Молодежной конференции по органической химии (Суздаль, 2009), XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Суздаль, 2011) и I Премией конкурса проектов молодых ученых на Международной химической ассамблее «ICA-2010» (Москва, 2011).

Цель работы состояла в установлении механизмов образования, спектральных и фотофизических свойств комплексов дипирролилметенов и гибридных материалов на

их основе. Для достижения поставленной цели решались следующие экспериментальные и теоретические задачи:

1) установить механизм синтеза борфторидных комплексов дипирролилметенов через промежуточные донорно-акцепторные комплексы, определить закономерности их образования и устойчивости, получить соответствующие структурные и энергетические характеристики;

2) выявить структурные и сольватационные факторы, оказывающие наиболее сильное влияние на спектральные и фотофизические характеристики комплексов дипирролилметенов с *p*-, *d*- и *f*-элементами в различных по природе растворителях;

3) определить оптимальные условия получения гибридных материалов на основе полимерных матриц органического и неорганического происхождения с включением комплексов дипирролилметенов, их спектральные и фотофизические свойства, фотохимическую и термическую устойчивость.

Научная новизна. Обнаружено образование устойчивого донорно-акцепторного комплекса как промежуточного продукта в синтезе борфторидных комплексов дипирролилметенов, что представляет очередной яркий пример использования донорно-акцепторных комплексов для активации субстратов. Определены геометрические и энергетические характеристики донорно-акцепторных комплексов с трифторидом бора и другими неорганическими кислотами Льюиса. Предложен и теоретически обоснован механизм реакции образования борфторидных комплексов дипирролилметенов, включающий образование донорно-акцепторного комплекса на первой стадии, и элиминирование молекулы HF с замыканием металлоцикла на второй. Установлено, что изменения спектральных свойств комплексов дипирролилметенов в растворах в значительной степени определяются природой сольватирующей среды с проявлением отрицательного сольватохромного эффекта и доминирующим влиянием специфических взаимодействий. Установлена применимость параметров Камлета и Тафта, а также параметров Кателана для описания сольватохромизма исследуемых люминофоров. Установлена экстремальная зависимость флуоресценции для *мезо*-фенилзамещенного дипирролилметена от динамической вязкости раствора, не характерная для других молекулярных роторов. Показано, что иммобилизация комплексов дипирролилметенов в неорганические и органические полимерные матрицы позволяет сохранить присущие индивидуальным соединениям спектральные и фотофизические свойства и значительно увеличить их термическую и фотохимическую устойчивость.

Практическая значимость. Полученные результаты необходимы для развития координационной химии дипирролилметенов и их аналогов. Понимание механизмов образования координационных соединений дипирролилметенов, способов эффективной их иммобилизации в полимерные матрицы, а также факторов, регулирующих спектральные и фотофизические свойства, позволяет определить оптимальные методы получения необходимых для практики соединений и материалов на их основе. Выявленные физико-химические закономерности взаимовлияния структурных и сольватационных факторов вносят значительный вклад в формирование теоретической базы, необходимой для создания на основе металлокомплексов дипирролилметенов соединений и материалов для оптики и молекулярной сенсорики. Обнаруженное повышение термической и фотохимической устойчивости комплексов дипирролилметенов в составе полимерных матриц позволяет рекомендовать гибридные материалы в качестве эффективной замены жидкофазных систем в практических целях. Результаты исследований апробированы и реализованы в образовательном процессе

при чтении курса «Основы координационной и супрамолекулярной химии» для студентов старших курсов и аспирантов.

Вклад автора. Подбор и анализ научной литературы по теме диссертации, экспериментальная часть работы, проведение компьютерного моделирования и обработка полученных результатов выполнены лично автором. Общее планирование работы и обсуждение полученных результатов выполнены при участии научного руководителя к.х.н., доцента Румянцева Е.В. и научного консультанта д.х.н., профессора Антиной Е.В.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на VI Международной конференции молодых ученых «Environment. Development. Engineering. Modelling» (Польша, Краков, 2008), V Международной конференции по порфиринам и фталоцианинам «ICPP-5» (Москва, 2008), IV Международной летней школе «Supramolecular Systems in Chemistry and Biology» (Туапсе, 2008), Международной конференции «Новые направления в химии гетероциклических соединений» (Кисловодск, 2009), XXIV, XXV Международных Чугаевских конференциях по координационной химии (Санкт-Петербург, 2009, Суздаль, 2011), X Международной конференции по физической и координационной химии порфиринов и их аналогов (ICPC-10) (Иваново, 2009), II Международной научно-практической конференции «Наноструктуры в полимерах и полимерные нанокомпозиты» (Нальчик, 2009), XII Молодежной конференции по органической химии (Суздаль, 2009), VIII Всероссийской конференции с международным участием «Химия и медицина» (Уфа, 2010), II Международной конференции РХО «Инновационные химические технологии и биотехнологии материалов и продуктов» (Москва, 2010), I, II конференциях стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» (Санкт-Петербург, 2010, Севастополь 2012), XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011), XI Международной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» (Иваново, 2011), II Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, 2012), IV Международной конференции с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Суздаль, 2012).

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 6 статьях в журналах из перечня ВАК и тезисах 19 докладов, опубликованных в трудах научных конференций.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 148 страницах, содержит 26 таблиц, 47 рисунков и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы, включающего 196 наименований цитируемых литературных источников.

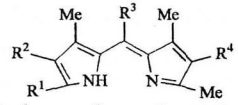
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первом разделе – **Введении** обоснованы актуальность работы и выбор объектов исследования, сформулированы основные задачи, научная новизна и практическая значимость.

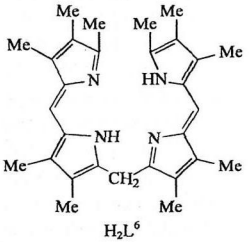
Второй раздел диссертации посвящен обзору литературных данных по химии дипирролилметенов, их комплексам и гибридным материалам. В ***главе 2.1*** рассмотрены структурные особенности, номенклатура и классификация ди- и тетрапирролов.

Особое внимание уделено координационным соединениям на основе дипирролилметенов – методам синтеза и модификации комплексов, их спектральным и фотофизическим свойствам. Обсуждаются вопросы практического применения соединений в различных областях науки и техники. ***Глава 2.2*** посвящена анализу имеющихся литературных данных по существующим способам функционализации дипирролилметенов и их производных, в том числе вопросу создания гибридных и функциональных материалов, содержащих комплексы дипирролилметенов. Сформулированы основные векторы развития химии функциональных материалов, содержащих координационные соединения дипирролилметенов. В ***главе 2.3*** рассмотрены новые тенденции в области химии дипирролилметенов и их аналогов, выявлены важнейшие вопросы, решаемые на сегодняшний день в этом направлении.

В третьем разделе диссертации – «Экспериментальной части» описаны методы очистки используемых в работе веществ, растворителей, приведены методики синтеза, очистки и идентификации объектов исследования – дипирролилметенов и их комплексов. В работе использовали дипирролилметены, имеющих различные периферийные заместители и *бис*-производное – биладиен-*a,c*:



HL^1: R^1 = Me, R^2 = Et, R^3 = H, R^4 = Et;
HL^2: R^1 = Me, R^2 = Et, R^3 = H, R^4 = Me;
HL^3: R^1 = Me, R^2 = Et, R^3 = Ph, R^4 = Et;
HL^4: R^1 = H, R^2 = Me, R^3 = H, R^4 = Me;
HL^5: R^1 = Me, R^2 = H, R^3 = H, R^4 = Me.



H_2L^6

Рассмотрены используемые в работе физико-химические методы исследования: электронная спектроскопия поглощения и флуоресценции, H^1 ЯМР и ИК-спектроскопия, элементный анализ, методы компьютерного моделирования.

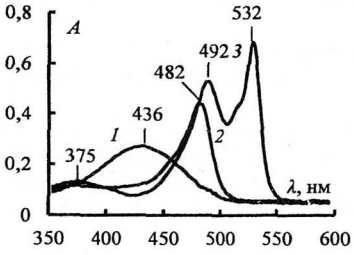


Рис. 1. Изменения в ЭСП при комплексообразовании HL^1 с BF_3: 1 – спектр раствора свободного лиганда HL^1; 2 – спектр реакционной смеси после добавления твердого HL^1 к раствору BF_3; 3 – спектр реакционной смеси после нагревания (~ 60 °C).

Четвертый раздел «Результаты и их обсуждение» включает три главы. ***Глава 4.1*** посвящена анализу закономерностей образования и устойчивости донорно-акцепторных комплексов дипирролилметенов с неорганическими кислотами Льюиса. Выявлено, что в процессе синтеза Bodipy в начальные моменты времени в реакционной смеси преобладает соединение, имеющее высокоинтенсивный максимум поглощения при ~482 нм и низкоинтенсивную полосу в ближней УФ-области (рис. 1). Дальнейшее нагревание реакционной смеси приводит к образованию борфторидного комплекса $[BF_2L]$. Полученные данные указывают на образование донорно-акцепторных комплексов $[HL{\cdot}BF_3]$, являющихся промежуточными продуктами реакции синтеза Bodipy (схема 1).

Донорно-акцепторные комплексы (ДАК) образуются также при проведении реакции между дипирролилметеном, либо его *бис*-производным – биладиеном-*a,c* в кристаллическом состоянии и $[BF_3 \cdot O(Et)_2]$, а также реакцией HL, H_2L с $[BF_3 \cdot O(Et)_2]$ в бензоле и ДМФА.

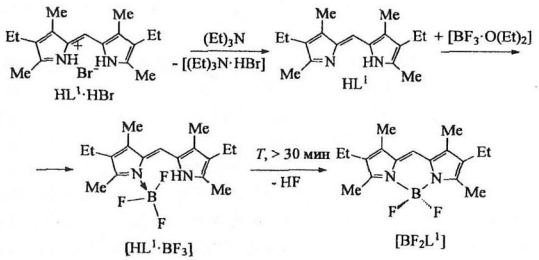


Схема 1. Схема образования Bodipy через стадию формирования донорно-акцепторного комплекса.

В ДАК дипирролилметенов валентные и деформационные колебания NH-связи в ИК-спектрах менее четко выражены и смещены в коротковолновую область по сравнению с лигандом. Гипсохромные смещения составили: для валентных колебаний $\upsilon_{NH} = \upsilon_{NH}^{HL} - \upsilon_{NH}^{[HL \cdot BF_3]} = 15.2$ см$^{-1}$, для деформационных $\Delta\delta_{NH} = \delta_{NH}^{HL} - \delta_{NH}^{[HL \cdot BF_3]} = 16.8$ см$^{-1}$. Таким образом, атом водорода NH-группы вовлечен в образование водородной связи с атомом фтора BF_3. В ^{1}H ЯМР спектрах сигналы протона NH-группы в $[HL \cdot BF_3]$ смещены в сильное поле ($\delta_{NH} = 9.01$ м.д.) по сравнению со свободным лигандом ($\delta_{NH} = 11.98$ м.д.), что вызвано увеличением степени экранирования атома водорода. Это свидетельствует о реализации сильного взаимодействия N–H···F–B между исходными соединениями и приводит к выводу о дополнительной стабилизации анализируемого $[HL \cdot BF_3]$ за счет водородной связи. Аналогичные результаты были получены для ДАК, образованных биладиеном-*a,c*.

О возникновении сильного донорно-акцепторного взаимодействия в исследуемых ДАК свидетельствуют их ЭСП, в которых наблюдается полоса переноса заряда, лежащая в ближней к УФ-области (см. рис. 2). Схожий характер ЭСП комплексов и протонированных форм лигандов позволяет судить о примерно одинаковой силе поляризующего действия H^+ и BF_3 на π-электронную систему дипирролилметена.

В условиях постоянной концентрации лигандов в ДМФА и C_6H_6 изменения в ЭСП и соответствующие кривые молярных отношений (рис. 2 *а*, *б*) свидетельствуют о взаимодействии лигандов с BF_3 в соотношении 1 : 1 (в случае HL^1) и 1 : 2 (для H_2L^6) согласно схемам: $\mathbf{HL^1 + BF_3 \leftrightarrows [HL^1 \cdot BF_3]}$, $\mathbf{H_2L^6 + 2BF_3 \leftrightarrows [H_2L^6 \cdot (BF_3)_2]}$.

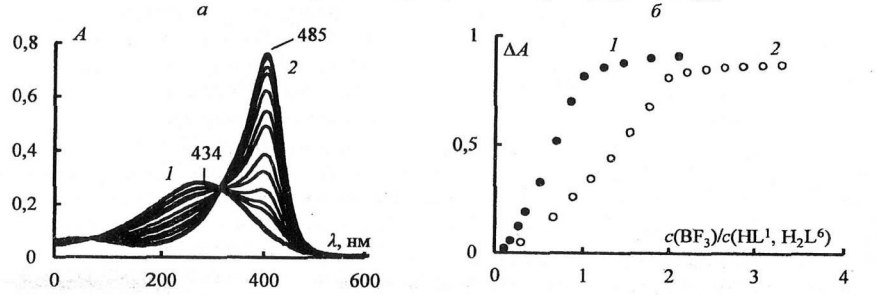


Рис. 2. Изменения в ЭСП, происходящие при взаимодействии H_2L^6 ($c = 6.6 \cdot 10^{-6}$ моль/л) с BF_3 в ДМФА; $c(BF_3)$, моль/л: *1* – 0,-*2* – $2.69 \cdot 10^{-5}$ (*а*) и диаграммы молярных отношений для систем: HL^1–BF_3, $\lambda = 489$ нм (*1*); H_2L^6–BF_3, $\lambda = 489$ нм (*2*) при постоянной концентрации HL^1 (H_2L^6) в бензоле (*б*).

Логарифмы констант устойчивости $[HL^1 \cdot BF_3]$ и $[H_2L^6 \cdot (BF_3)_2]$ в ДМФА составили 5.22±0.13 и 10.62±0.16, в C_6H_6 – 6.43±0.10 и 11.24±0.18 соответственно. Различия в устойчивости ДАК в ДМФА и C_6H_6, связаны, по-видимому, с разной сольватацией как исходных лигандов, так и BF_3.

Вычисленные межъядерные расстояния и валентные углы Hdpm, $[HL \cdot BF_3]$, $[BF_2L]$ и $[H_2L \cdot (BF_3)_2]$ (рис. 3) свидетельствуют о тетраэдрическом координационном окружении атома бора. По сравнению с исходными лигандами, имеющими плоское строение, в $[HL \cdot BF_3]$ и $[H_2L \cdot (BF_3)_2]$ двугранный угол между пиррольными кольцами составляет ~ 8.1 град, в то время как в Bodipy лиганд восстанавливает свою планарность. Вычисленная длина связи N→B (*1.606 Å*) в $[Hdpm \cdot BF_3]$ близка к известным значениям для других комплексов BF_3 с соединениями, имеющими донорные атомы азота.

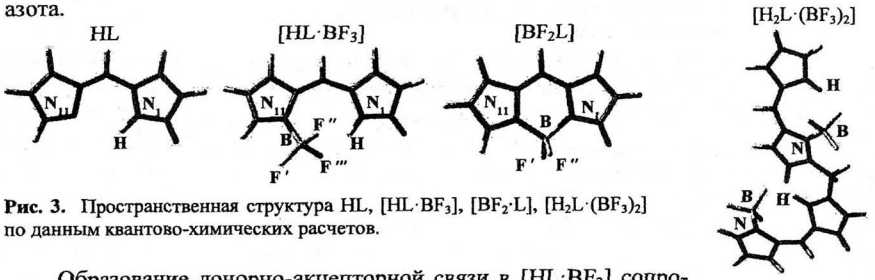


Рис. 3. Пространственная структура HL, $[HL \cdot BF_3]$, $[BF_2 \cdot L]$, $[H_2L \cdot (BF_3)_2]$ по данным квантово-химических расчетов.

Образование донорно-акцепторной связи в $[HL \cdot BF_3]$ сопровождается передачей ~ 0.4 ед. заряда от пирролениновогo атома азота (N_{11}) лиганда к BF_3. Остаточный положительный заряд на атоме бора уменьшается на ~ 0.2 ед. Распределение электронной плотности в молекуле Bodipy одинаково на обоих пиррольных фрагментах. При образовании $[HL \cdot BF_3]$ и $[BF_2L]$ происходит вовлечение p_z-орбиталей атома углерода в ВЗМО пирролениновогo фрагмента. Формирование $[BF_2L]$ приводит к полной симметрии ВЗМО и НСМО. Расстояние между взаимодействующими атомами составляет 0.175 нм, а угол (N–H···F–B) в ДАК незамещенного дипирролилметена равен 162.2 град, т. е. близок к 180 град, что соответствует геометрии водородной связи.

На рис. 4 показан рассчитанный энергетический профиль ППЭ для анализируемых реакций: **HL + BF_3 → $[HL \cdot BF_3]$, $[HL \cdot BF_3]$ → $[BF_2L]$ + HF**.

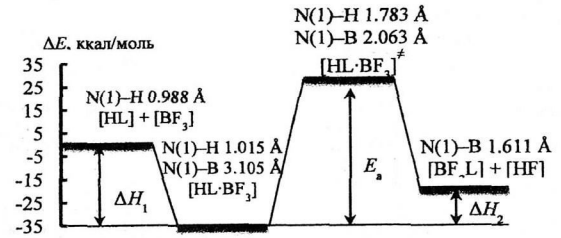


Рис. 4. *Энергетическая диаграмма реакций присоединения* BF_3 *к молекуле* незамещенного дипирролилметена и последующего элиминирования HF (расчет PM3).

На первой стадии отсутствует активационный барьер, уменьшение r_{B-N} приводит к изменению геометрии BF_3 с плоской на тетраэдрическую. $[BF_2L]$ обладает меньшей энергетической устойчивостью, чем ДАК $[HL \cdot BF_3]$; эндотермический эффект реакции составляет 26.2 ккал/моль. Анализ маршрута реакции образования Bodipy свидетельствует о высоких затратах энергии на преодоление активационного барьера для перехода $[HL \cdot BF_3]$ → $[BF_2L]$, что согласуется с темпера-

турными условиями, используемыми для увеличения выхода борфторидных комплексов в соответствующих синтетических реакциях [3].

Возможности донорно-акцепторного взаимодействия дипирролилметенов с другими кислотами Льюиса были изучены на примере BCl_3, BBr_3, AlF_3, $AlCl_3$, GaF_3, $GaCl_3$, InF_3, $InCl_3$, SbF_3, $SbCl_3$, AsF_3 и $AsCl_3$. Изменения энтальпий при образовании данных комплексов из исходных молекул доноров и акцепторов (табл. 1) позволяют сделать выводы об увеличении прочности связи N→B с ростом акцепторной способности в ряду $BF_3 < BCl_3 < BBr_3$. Весьма значительно проявляется дополнительный энергетический выигрыш от образования водородной связи N–H···Hal. Ее анализ по геометрическому критерию (см. табл. 1) показывает, что вероятность взаимодействия N–H···Hal уменьшается в ряду F > Cl > Br с понижением их электроотрицательности. Таким образом, основным фактором, определяющим различия в энтальпиях образования ДАК является взаимная компенсация энергий образования донорно-акцепторных связей N→B и N–H···Hal. Наиболее энергетически устойчивыми являются комплексы HL с галогенидами Ga(III) и As(III), что связано с их более высокими акцепторными свойствами.

Таблица 1. Энтальпии образования донорно-акцепторных комплексов дипирролилметенов с тригалогенидами *p*-элементов и геометрические параметры водородной связи N–H···Hal (расчет PM3)

Кислота Льюиса	ΔH, ккал/моль			Параметры водородной связи[1]	
	HL	HL[1]	HL[2]	r(H···Hal), Å	∠ (N–H···Hal), град
BF_3	–32.98	–33.64	–33.13	1.847	139.1
BCl_3	–33	–33.26	–33.15	2.316	132.9
BBr_3	–55.54	–57.39	–56.65	2.523	133.9
AlF_3	–24.9	–27.85	–26.92	2.464	145.8
$AlCl_3$	–28.39	–25.78	–24.74	2.447	133.3
$AlBr_3$	–42.04	–39.80	–39.91	2.617	134.5
GaF_3	–87.95	–101.15	–104.39	1.836	131.3
$GaCl_3$	–66.08	–83.14	–85.12	2.445	129.8
$GaBr_3$	–88.76	–127.29	–107.19	2.550	130.5
InF_3	–40.92	–39.84	–38.73	2.580	142.8
$InCl_3$	–23.98	–20.7	–19.79	2.714	134.5
$InBr_3$	–46.32	–44.14	–44.35	2.715	139.7
AsF_3	–58.24	–67.63	–64.14	2.430	146.9
$AsCl_3$	–38.96	–33.79	–33.97	2.580	139.0
$AsBr_3$	–51.04	–47.2	–46.71	2.635	132.3
SbF_3	–64.68	–67.03	–67.38	1.875	134.7
$SbCl_3$	–43.4	–47.97	–45.39	2.443	125.7
$SbBr_3$	–53.14	–52.67	–56.59	2.594	125.3

[1] приведены данные для незамещенного дипирролилметена.

В ***главе 4.2*** представлены результаты исследования влияния структурных и сольватационных факторов на спектральные и фотофизические характеристики комплексов дипирролилметенов различного строения с BF_2(I), Zn(II), Cd(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Sm(III), La(III), Er(III), Ho(III), Dy(III), Pr(III), Yb(III) в органических растворителях различной природы. ЭСП растворов комплексов характеризуются высокоинтенсивным максимумом (~ 500 нм для комплексов *d*-металлов и ~ 530 нм для

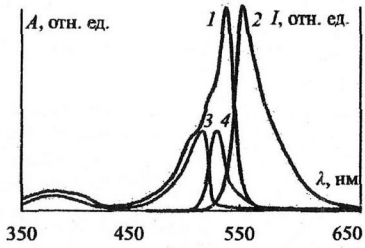


Рис. 5. Спектры поглощения и флуоресценции растворов $[BF_2L^1]$ (*1*, *2*) и $[Zn(L^2)_2]$ (*3*, *4*) в бензоле.

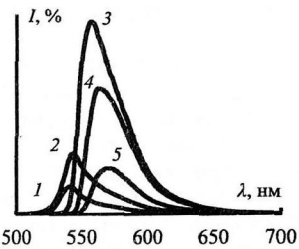


Рис. 6. Спектры флуоресценции растворов [BF_2L^1] в бензоле; *c*, моль/л: $3.33\cdot10^{-6}$ (*1*, λ_{max} = 540 нм), $6.67\cdot10^{-6}$ (*2*, λ_{max} = 543 нм), $3.33\cdot10^{-5}$ (*3*, λ_{max} = 558 нм), $5\cdot10^{-5}$ (*4*, λ_{max} = 559 нм), $6.67\cdot10^{-5}$ (*5*, λ_{max} = 562 нм), $1\cdot10^{-4}$ (*6*, λ_{max} = 570 нм).

Таблица 2. Спектральные характеристики (λ_{abs}, ν_{abs}, λ_{fl}, ν_{fl}, $\Delta\lambda$, $\Delta\nu$) [BF_2L^1] в различных растворителях

Растворитель	λ_{abs}, нм	λ_{fl}, нм	$\Delta\lambda$, нм	Φ
EtOH	528.45	535.30	6.85	0.865
C_6H_6	534.00	540.32	6.32	0.923
C_6H_{12}	532.00	536.96	4.96	0.997
$CHCl_3$	533.13	539.40	6.27	0.996
ДМФА	527.00	535.48	8.48	0.821

Таблица 3. Рассчитанные значения параметров в газовой фазе (X_0), коэффициентов корреляции линейной регрессии (*a*, *b*, *c*), величин достоверности апроксимации (R^2)

Параметры Камлета и Тафта					
X	X_0, $см^{-1}$	$a(\pi)$	$b(\alpha)$	$c(\beta)$	R^2
ν_{abs}	18785.76	–41.54	–71.68	303.12	0.943
ν_{fl}	18614.95	–136.06	–41.22	240.16	0.933
$\Delta\nu$	170.87	94.05	–29.59	62.17	0.986
Параметры Кателана					
X	X_0, $см^{-1}$	*a*(*SPP*)	*b*(*SA*)	*c*(*SB*)	R^2
ν_{abs}	18765.24	–56.22	–186.11	428.04	0.911
ν_{fl}	18706.14	–261.93	–64.61	343.06	0.749
$\Delta\nu$	59.67	204.99	–118.84	83.41	0.975

борфторидных комплексов), что соответствует электронному переходу S_0–S_1 и низкоинтенсивной полосой в ближней УФ-области (рис. 5).

Спектры флуоресценции являются «зеркальным» отражением спектров поглощения. Вид спектров зависит от концентрации растворов. Для Bodipy увеличение концентрации до $5\cdot10^{-5}$ моль/л приводит к длинноволновому сдвигу максимума испускания с одновременным уменьшением интенсивности (рис. 6). Увеличение доли длинноволнового испускания связано с проявлением эффекта перепоглощения, усиливающимся с ростом концентрации растворов.

Для Bodipy (табл. 2) наблюдается отрицательный сольватохромный эффект. Наибольшие длинноволновые смещения наблюдаются в C_6H_6 и циклогексане – неполярных растворителях, наименьшие – полярных ДМФА и EtOH. Линейные зависимости между взятыми параметрами Димрота-Рейхардта $E_T(30)$ и ориентационной поляризуемости растворителя Δf и измеряемыми значениями ν_{abs}, ν_{fl} и $\Delta\nu$ отсутствуют ввиду значительного влияния специфических взаимодействий. Более корректное описание с использованием линейного регрессионного анализа по нескольким параметрам растворителя (табл. 3). Лучшая линейная регрессия наблюдается при использовании параметров Камлета и Тафта, что свидетельствует о значительном влиянии донорно-акцепторных взаимодействий с растворителем. Отрицательные значения коэффициентов корреляции для параметров π и SPP – параметров полярности/поляризуемости растворителя свидетельствуют о проявлении отрицательного сольватохромного эффекта, возрастающего с увеличением электроноакцепторных свойств растворителя. Последнее сильнее проявляется в ЭСП растворов Bodipy, что связано с возможностями взаимодействия молекул растворителя с двумя неподеленными электронными парами на атомах азота, характерными для одной из резонансных структур молекулы, существующей в основном состоянии. Результаты, полученные для комплексов Zn(II) с L^2, L^4, L^5, позволяют сделать аналогичные выводы о влиянии растворителя на спектральные и фотофизические характеристики.

Анализ ЭСП комплексов Zn(II) в C_6H_{12} показал, что влияние природы заместителей в дипирролилметеновом фрагменте проявляется в увеличении длинноволнового сдвига максимума поглощения в ряду:

	$[Zn(L^5)_2]$	<	$[Zn(L^4)_2]$	<	$[Zn(L^1)_2]$	≈	$[Zn(L^2)_2]$	<	$[Zn(L^3)_2]$
λ_{abs}, нм	495	<	500	<	504	≈	504	<	506

Наибольшие величины длинноволнового смещения наблюдаются для лиганда, имеющего фенильную группу в *мезо*-положении. Алкилирование пиррольных ядер приводит к увеличению поляризации π-системы, что отражается в батохромных сдвигах. Этот эффект ярче выражен в случае моно-α- в сравнении с моно-β-незамещенным лигандом. Аналогичные изменения наблюдаются в спектрах флуоресценции.

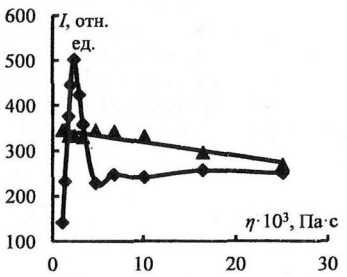


Рис. 7. Зависимость интенсивности флуоресценции растворов $[BF_2L^3]$ (*1*) и $[BF_2L^3]$ (*2*) от динамической вязкости растворителя.

Наличие в *мезо*-положении комплекса $[BF_2L^3]$ объемного фенильного заместителя приводит к появлению экстремальной зависимости флуоресценции от динамической вязкости раствора (рис. 7), в отличие от других известных молекулярных роторов. Этот эффект может быть в дальнейшем использован для флуоресцентного определения вязкости *in vivo*, а также золь-гель системах, где использование классических вискозиметрических методов затруднено.

Таблица 4. Спектральные характеристики комплексов L^2 в различных растворителях

Растворитель	$[BF_2L^2]$	$[Zn(L^2)_2]$	$[Cd(L^2)_2]$	$[Co(L^2)_2]$	$[Cu(L^2)_2]$
			λ_{abs}		
C_6H_6	534	507	504	511	400, 519
C_6H_{12}	533	505	504	509	398, 507
EtOH	529	502	500	507	395, 520
$CHCl_3$	535	505	500	509	399, 517
ДМФА	529	503	501	508	397, 520
ДМСО	529	504	499	508	399, 521
			λ_{fl} ($\Delta\lambda$), нм		
C_6H_6	542 (8)	519 (12)	519 (15)	–	–
C_6H_{12}	539 (6)	517 (12)	517 (13)	–	515 (8)
EtOH	538 (9)	510 (8)	515 (15)	553 (46)	–
$CHCl_3$	542 (7)	513 (8)	516 (16)	515 (6)	542 (25)
ДМФА	537 (8)	515 (12)	513 (12)	513 (5)	–
ДМСО	540 (11)	515 (11)	515 (16)	513 (7)	–
			Φ		
C_6H_6	0.346	0.051	0.011	0	0
C_6H_{12}	0.99	0.084	0.025	0	0.001
EtOH	0.146	0.034	0.004	0.0045	0
$CHCl_3$	0.137	0.004	0.009	0.003	0.001
ДМФА	0.115	0.009	0.021	0.010	0
ДМСО	0.131	0.004	0.01	0.0045	0

Таблица 5. Спектральные характеристики комплексов L^2 с редкоземельными элементами в ДМФА. Комплексы получали непосредственно перед проведением эксперимента добавлением в раствор лиганда трехкратного избытка соли соответствующего металла до исчезновения полосы поглощения лиганда

Комплекс	λ_{abs}	λ_{fl}	$\Delta\lambda$	Φ
$[Sm(L^2)_3]$	484	511	27	0.003
$[La(L^2)_3]$	484	512	28	0.007
$[Er(L^2)_3]$	485	510	25	0.002
$[Ho(L^2)_3]$	485	512	27	0.023
$[Dy(L^2)_3]$	484	512	28	0.004
$[Pr(L^2)_3]$	484	513	29	0.002
$[Yb(L^2)_3]$	485	513	28	0.027

Природа комплексообразователя оказывает значительное влияние на степень поляризации π-электронной системы хромофора (табл. 4), проявляющейся в изменении максимума поглощения, и подтверждает наличие обнаруженной ранее в нашей лаборатории [4, 5] взаимосвязи между устойчивостью комплексов и силой поляризующего действия комплексообразователя при переходе от комплексов с BF_2(I) к

d-металлам, а затем к *f*-элементам. Наблюдаемые Стоксовы сдвиги для комплексов *f*-элементов больше (табл. 5), чем для комплексов с *d*-металлами, что вызвано изменением подвижности дипиррольных лигандов при формировании *трис*-лигандных структур.

Глава 4.3 посвящена синтезу и свойствам гибридных материалов на основе полимерных матриц органического и неорганического происхождения с включением исследуемых комплексов дипирролилметенов. Были получены гибридные материалы, содержащие комплексы $[BF_2L^1]$, $[BF_2L^3]$, $[Zn(L^2)_2]$ в составе пленок ПММА. Гибридные материалы, содержащие SiO_2 в качестве матрицы, получали с помощью золь-гель технологии. Прекурсором в синтезе выступал тетраэтоксисилан, комплексы вводили на стадии гидролиза. Добиться получения частиц наименьшего размера и более узкого их распределения удается при pH реакционной смеси, равной 9 (рис. 8). Введение красителя в реакционную смесь приводит к незначительному увеличению размера частиц (рис. 9).

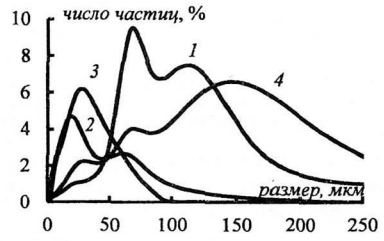


Рис. 8. Гистограммы распределения частиц синтезированных гибридных материалов - $[BF_2L^1]$ – SiO_2 по размерам в зависимости от pH реакционной смеси: 7.2 (*1*), 8.3 (*2*), 9.4 (*3*), 10 (*4*).

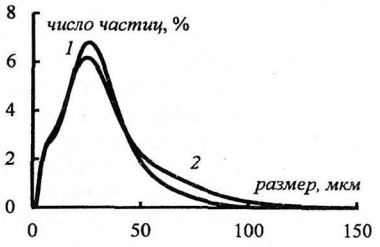


Рис. 9. Гистограммы распределения частиц синтезированных материалов по размерам: SiO_2 (*1*), материал, содержащий $[BF_2L^1]$ (*2*).

Таблица 6. Спектральные характеристики $[BF_2L^1]$ и (PM567)*

Система	λ_{abs}, нм	λ_{fl}, нм	$\Delta\lambda$***, нм
Bodipy/бензол	534	540	*6*
PM567/бензол**	522.7	536.4	13.7
Bodipy/ПММА	524	538	14
PM567/ПММА**	518.5	543.2	24.7

* борфторидный комплекс 2,4,6,8,10-пентаметил-3,9-диэтил-5,7-дипирролилметена;
** данные работы [6];
*** $\Delta\lambda$ – величина батохромного смещения максимума поглощения.

Синтез материалов в виде стекол SiO_2 проводили по аналогичной методике, в качестве катализатора использована соляная кислота. Отсушивание образца при комнатной температуре и давлении приводит к сильному растрескиванию материала, за счет высокого расклинивающего давления в порах, вызванного быстрым удалением растворителя, а также разрушению комплекса до протонированной формы лиганда.

Введение глицерина препятствует растрескиванию материала, но лишь незначительно замедляет разрушение комплекса. Введение ДМФА в количестве не менее 5 % значительно замедляет процесс деструкции комплекса на этапе образования золя и практически полностью стабилизирует комплекс при переходе материала в гель. Использование ДМФА позволило получить соответствующие гибридные материалы и изучить их свойства. Полученные материалы (пленки) $[BF_2L^1]$ на основе ПММА и пленка индивидуального $[BF_2L^1]$, полученная осаждением на стеклянную подложку из раствора, имеют ЭСП, аналогичные таковым для растворов хромофора. Максимум поглощения у гибридного материала смещен на 10 нм в коротковолновую область по

сравнению с бензольным раствором и на 13 нм по сравнению с твердым соединением (табл. 6). Включение хромофорной системы $[BF_2L^1]$ в полимерное окружение приводит к уменьшению ее поляризации, т. е. ослаблению межмолекулярных взаимодействий.

Фотохимическая деструкция комплексов $[Zn(L^4)_2]$, $[Zn(L^5)_2]$, $[Zn(L^2)_2]$ была изучена в сравнении с фотолизом HL^2 и $HL^2 \cdot HF$ в этаноле. Во всех случаях разрушение хромофорных систем сопровождается уменьшением оптической плотности на максимумах поглощения в видимой области ЭСП с одновременным ростом интенсивности при ~ 315 нм. Анализ ЭСП и ^1H ЯМР спектров (растворы в $CDCl_3$) растворов соединений до и после УФ-облучения позволяет предположить, что разрушение дипиррольной системы протекает, в основном, за счет окислительного гидроксилирования при участии синглетного кислорода алкильных групп и спейсера с образованием монопиррольных продуктов. В спектрах ^1H ЯМР после фотолиза появляются сигналы протонов, принадлежащих гидроксильным группам (1.25, 3.74, 7.39, 7.49 и 8.01 м.д.), связанных с алкильными группами пирролов. Наблюдаемые константы скорости фотодеструкции составили $(8 \pm 3) \cdot 10^{-2}$, $(3.4 \pm 0.5) \cdot 10^{-2}$ и $(10 \pm 3) \cdot 10^{-2}$ мин$^{-1}$ для соединений $[Zn(L^4)_2]$, $[Zn(L^5)_2]$ и $[Zn(L^2)_2]$ соответственно. Таким образом, скорость фотолиза возрастает при увеличении степени алкилирования; природа заместителя в β-положении пиррольного кольца лиганда оказывает более значительное влияние на устойчивость соединения. Наблюдаемые константы скорости разрушения HL^2 и $HL^2 \cdot HF$ имеют значения $(16.7 \pm 0.9) \cdot 10^{-2}$ и $(8 \pm 2) \cdot 10^{-2}$ мин$^{-1}$ соответственно. Полученные данные (табл. 7) свидетельствуют об увеличении фотоустойчивости $[BF_2L^1]$ в составе гибридных материалов. Наибольшей стабилизации удается добиться при использовании в качестве матрицы ПММА. Температура начала термической деструкции гибридного материала, содержащего $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л $[BF_2L^4]$, больше на 36 и 49 град по сравнению с индивидуальными ПММА и $[BF_2L^4]$ соответственно (табл. 8). Таким образом, включение комплекса в полимерную матрицу позволяет значительно увеличить фото- и термическую устойчивость, а также механическую прочность материала с сохранением спектральных характеристик, присущих индивидуальному соединению.

Таблица 7. Наблюдаемые константы фотодеструкции $[BF_2L^1]$ в растворе и составе гибридных материалов

Система	k_{obs}, мин$^{-1}$
Раствор $[BF_2L^1]$ в бензоле	0.148
$[BF_2L^1]$ в SiO_2:	
до поликонденсации	0.376
после поликонденсации	0.100
BF_2L^1 в ПММА	0.052

Таблица 8. Результаты дифференциального термического анализа ПММА, Bodipy и гибридных материалов на их основе ($t_н$, $t_к$, $t_{эф}$ – температуры начала, конца деструкции, экзо- или эндоэффекта)

Образец	$t \pm 1.6$ °C		
	$t_н$	$t_к$	$t_{эф}$
ПММА	193.3	263.3	234.3
$[BF_2L^1]$	179.8	567.9	167.7
ПММА/$[BF_2L^1]$ ($1 \cdot 10^{-5}$ моль/л)	228.9	310.5	275.7
ПММА/$[BF_2L^1]$ ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/л)	244.5	326.9	295.3
ПММА/$[BF_2L^1]$ ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л)	250.9	326.6	275.7

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. С использованием электронной, ИК-, ^1H ЯМР-спектроскопии и квантовохимических методов обнаружено образование донорно-акцепторных комплексов (ДАК) алкилированных дипирролилметенов с неорганическими кислотами Льюиса:

1.1. Установлено, что формирование донорно-акцепторного комплекса (ДАК) с BF_3, стабилизированного дополнительной водородной связью N–H···F–B, является первой стадией образования борфторидных комплексов дипирролилметенов (Bodipy). Опре-

делены константы устойчивости (в бензоле и диметилформамиде), структурные и энергетические параметры (в газовой фазе) ДАК дипирролилметена и его *бис*-производного – биладиена-*a,c*.

1.2. Анализ двухстадийного маршрута реакции синтеза Bodipy свидетельствует о высоком активационном барьере для перехода ДАК в Bodipy. Для создания более благоприятных условий элиминирования HF в последней стадии реакции рекомендовано использовать электронодонорные реагенты.

1.3. Основным фактором, определяющим различия в энтальпиях образования донорно-акцепторных комплексов дипирролилметенов с галогенидами B(III), Al(III), Ga(III), In(III), As(III) и Sb(III), является взаимная компенсация энергий образования донорно-акцепторных связей N→Э и N–H···Hal–Э. Наиболее энергетически устойчивыми являются комплексы с галогенидами Ga(III) и As(III). Заметный вклад в стабилизацию комплексов с фторидами *p*-элементов вносят водородные связи N–H···F–Э.

2. На основе данных электронной спектроскопии поглощения и флуоресценции определены факторы, оказывающие наиболее сильное влияние на спектральные и фотофизические характеристики комплексов дипирролилметенов в растворах:

2.1. Установлено, что для всех комплексов характерен отрицательный сольватохромный эффект, значительный вклад в который вносят специфические взаимодействия с растворителем.

2.2. Наличие в *мезо*-положении комплекса фенильной группы приводит к появлению экстремальной зависимости величины флуоресценции от динамической вязкости раствора, в отличие от других известных молекулярных роторов.

2.3. Различия в природе комплексообразователя, составе и строении комплексов проявляются в увеличении значений Стоксовых сдвигов при переходе от *p*- к *d*- и, особенно, *f*-элементам.

3. Получены гибридные материалы на основе борфторидных и цинковых комплексов дипирролилметенов и полимерных матриц и определены их физико-химические свойства. Показано, что:

3.1. Иммобилизация в матрицы ПММА и SiO_2 приводит к существенному повышению термической и фотохимической устойчивости и незначительным различиям спектральных и фотофизических характеристик комплексов дипирролилметенов в сравнении с растворами и индивидуальными соединениями.

3.2. На основании полученных данных обоснована стратегия использования гибридных материалов, содержащих дипирролилметеновые люминофоры, для решения практических задач.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Румянцев, Е.В. Донорно-акцепторные комплексы линейных олигопирролов с трифторидом бора. Спектральное исследование и квантово-химическое моделирование / Е.В. Румянцев, А. Десоки, **Ю.С. Марфин**, Е.В. Антина // Журнал общей химии. – 2010. – Т. 80. № 9. – С. 1554–1559.
2. Румянцев, Е.В. Донорно-акцепторные комплексы дипирролилметенов с трифторидом бора – промежуточные продукты в реакции синтеза Bodipy / Е.В. Румянцев, **Ю.С. Марфин**, Е.В. Антина // Известия академии наук серия химическая. – 2010. – № 10. – С. 1840–1845.
3. **Марфин, Ю.С.** Квантово-химическое исследование взаимодействия дипирролилметенов с трифторидом бора и другими кислотами Льюиса / Ю.С. Марфин, Е.В. Румянцев, Е.В. Антина // Журнал неорганической химии. – 2011. – Т. 56. № 5. – С. 799–804.
4. **Марфин, Ю.С.** Взаимосвязь спектральных свойств растворов борфторидного комплекса алкилированного дипирролилметена с физико-химическими параметрами растворителей / Ю.С. Марфин,

Е.В. Румянцев, Я.С. Фадеев, Е.В. Антина // Журнал физической химии. – 2012. – Т. 86. № 7. – С. 1183–1187.
5. Румянцев, Е.В. Кинетика образования гетеролигандного комплекса Ni(II) с алкилзамещенными 2,2'-дипирролилметена. / Е.В. Румянцев, А. Десоки, **Ю.С. Марфин**, Е.В. Антина // Журнал неорганической химии. – 2011. – Т. 56. № 9. – С. 1563–1567.
6. Румянцев, Е.В. Ассоциативные и сольволитические процессы в растворах алкилзамещенных дипирролилметенов по данным спектральных исследований / Е.В. Румянцев, А. Десоки, **Ю.С. Марфин**, Е.В. Антина // Журнал общей химии. – 2008. – Т. 78. № 8. С. – 1371-1375.
7. **Марфин, Ю.С.** Хромофорные свойства и устойчивость химических форм линейных ди- и тетрапирролов в растворах / Ю.С. Марфин // XVIII Менделеевская конференция молодых ученых: тез. докл. – Белгород, 2008. – С. 69–70.
8. **Marfin, Y.S.** Homo- and Heteroleptic Complexes of Dipyrrolylmethenes: Synthesis and Spectral Properties / Y.S. Marfin, A. Desoky, E.V. Rumyantsev, E.V. Antina // Supramolecular Systems in Chemistry and Biology: IV Международная летняя школа: тез. докл. – Туапсе, 2008. – С. 93.
9. **Марфин, Ю.С.** Металлокомплексы дипирролилметенов: влияние структуры гетероциклического лиганда, природы иона металла и сольватирующей среды на спектральные характеристики соединений / Ю.С. Марфин, Е.В. Румянцев, Е.В. Антина // Новые направления в химии гетероциклических соединений: Международная конференция: тез. докл. – Кисловодск, 2009. – С. 371.
10. **Марфин, Ю.С.** Квантово-химический расчет структурного энергетического профилей реакции образования борфторидного комплекса дипирролилметена / Ю.С. Марфин, Е.В. Румянцев, Е.В. Антина, М.Г. Киселев // Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул: IV Школа-семинар молодых ученых: тез. докл. – Иваново, 2009. – С. 130.
11. **Марфин, Ю.С.** Синтез, спектральные и фотофизические свойства металлохелатов алкилированных дипирролилметенов / Ю.С. Марфин, Е.В. Румянцев, Е.В. Антина // XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии и Физико-химические методы в химии координационных соединений: Молодежная конференция-школа: тез. докл. – Санкт-Петербург, 2009. – С. 319.
12. **Марфин, Ю.С.** Фотофизические свойства металлокомплексов дипирролилметенов / Ю.С. Марфин, Е.В. Румянцев, Е.В. Антина // ICPC-10: Десятая Международная конференция по физической и координационной химии порфиринов и их аналогов: тез. докл. – Иваново, 2009. – С. 147.
13. Румянцев, Е.В. Исследование взаимодействия природных и синтетических полимеров с комплексами дипирролилметенов / Е.В. Румянцев, И.Е. Колпаков, **Ю.С. Марфин**, Я.С. Фадеев, Е.В. Антина // ICPC-10: Десятая Международная конференция по физической и координационной химии порфиринов и их аналогов: тез. докл. – Иваново, 2009. – С. 158.
14. Румянцев, Е.В. Новые наноструктурированные материалы на основе SiO_2 и металлохелатов дипирролилметенов / Е.В. Румянцев, Е.В. Антина, **Ю.С. Марфин** // Наноструктуры в полимерах и полимерные нанокомпозиты: II Международная научно-практическая конференция: тез. докл. – Нальчик, 2009. – С. 115–116.
15. **Марфин, Ю.С.** Донорно-акцепторные комплексы дипирролилметенов с трифторидом бора – интермедиаты в синтезе BODIPY / Ю.С. Марфин, А. Десоки, Е.В. Румянцев, Е.В. Антина // VIII Школа-конференция молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений: тез. докл. – Гагра, Абхазия, 2009. – С. 35.
16. **Марфин, Ю.С.** Экспериментальное и теоретическое исследование механизма образования Bodipy / Ю.С. Марфин, Е.В. Румянцев, Е.В. Антина // XII Молодежная конференция по органической химии: тез. докл. – Суздаль, 2009. – С. 119–123.
17. **Марфин, Ю.С.** Синтез и свойства гибридных материалов на основе оксида кремния и некоторых красителей / Ю.С. Марфин, Я.С. Фадеев, Е.В. Румянцев, Е.В. Антина. // Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем: Первая всероссийская конференция: тез. докл. Санкт-Петербкрг, 2010. – С. 119.
18. **Марфин, Ю.С.** Получение и свойства гибридных материалов на основе дипирролилметенов и их металлокомплексов / Ю.С. Марфин, Е.В. Румянцев, Я.С. Фадеев, Н.А. Футерман, А.Е. Мухина, Е.В. Антина. // Новые направления в химии гетероциклических соединений: Вторая международная научная конференция: тез. докл. – Железноводск, 2011. – С. 84.
19. **Марфин, Ю.С.** Создание гибридных материалов на основе координационных соединений дипирролилметенов // Ю.С. Марфин, Е.В. Румянцев, Я.С. Фадеев, Н.А. Футерман, А.Е. Мухина, Е.В. Антина. // XXV Международная Чугаевская конференция по координационной химии и Физико-

химические методы в химии координационных соединений: II Молодежная конференция-школа: тез. докл. – Суздаль, 2011. – С. 67.

20. **Марфин, Ю.С.** Металлокомплексы дипирролилметенов и гибридные материалы на их основе. Анализ спектральных и фотофизических свойств, термо- и фотоустойчивости / Ю.С. Марфин, Е.В. Румянцев, Е.В. Антина // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тез. докл. – Волгоград, 2011. – С. 285.
21. **Марфин, Ю.С.** Металлокомплексы дипирролилметенов и их бис-производных: физико-химические свойства и направления функционализации // Ю.С. Марфин, Е.В. Румянцев, С.П. Макарова, Е.В. Антина. // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тез. докл. – Волгоград, 2011. – С. 360.
22. **Марфин, Ю.С.** Борфторидные комплексы 2,2'-дипирролилметена: механизмы образования, спектральные и фотофизические характеристики / Ю.С. Марфин, Е.В. Румянцев, Е.В. Антина // Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах: XI Международная конференция: тез. докл. – Иваново, 2011. – С. 192–193.
23. **Марфин, Ю.С.** Стратегии структурного дизайна гибридных материалов на основе полимерных матриц неорганического и органического происхождения с включением координационных соединений дипирролилметенов / Ю.С. Марфин, Е.В. Румянцев, Е.В. Антина // Успехи синтеза и комплексообразования: II Всероссийская научная конференция (с международным участием): тез. докл. – Москва, 2012. – С. 27.
24. **Марфин, Ю.С.** Металлокомплексы дипирролилметенов, иммобилизованные в матрицах оксида кремния: получение, спектральные свойства и фотохимическая устойчивость / Ю.С. Марфин, Е.В. Румянцев, Е.В. Антина / Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем: Вторая конференция стран СНГ: тез. докл. – Севастополь, 2012. – С. 141.
25. **Марфин, Ю.С.** Гибридные материалы на основе полимерных матриц оксида кремния с включением координационных соединений дипирролилметенов / Ю.С. Марфин, Е.В. Румянцев, Е.В. Антина // Функциональные материалы и высокочистые вещества: IV Международная научная конференция с элементами научной школы для молодежи: тез. докл. – Суздаль, 2012. – С. 420.

Цитируемая литература

1. *Falk, H.* The Chemistry of Linear Oligopyrroles and Bile Pigments / H. Falk; N.-Y.: Wien, 1989. – 567 p.
2. *Антина, Е.В.* Химия билирубина и его аналогов / Е.В. Антина, Е.В. Румянцев; М.: Красанд, 2009. – 352 с.
3. *Loudet, A., Burgess, K.* Chemical reviews. – 2007. – V. 107. – P. 4891–932.
4. *Румянцев, Е.В., Антина, Е.В., Десоки, А.* // Журн. неорганической химии. – 2009. – Т. 54. № 11. – С. 1814–1820.
5. *Румянцев, Е.В., Антина, Е.В., Десоки, А.* // Журн. неорганической химии. – 2010. – Т. 55. № 6. – С. 991–995.
6. *Costela, A., Garcia-Moreno, I., Sastre, R.* // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2003. – V. 5. – P. 4745.

Автор выражает свою искреннюю благодарность научным руководителям **Евгению Владимировичу Румянцеву и Елене Владимировне Антиной** за их неоценимую помощь при подготовке диссертации, а также **коллективу кафедры неорганической химии** за всестороннюю поддержку.

Подписано в печать 18.10.2012. Формат 60x84 1/16. Бумага писчая.
Усл.печ.л. 0,93. Уч.-изд.л. 1,03. Тираж 100 экз. Заказ 3010

ФГБОУ ВПО Ивановский государственный
химико-технологический университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании
кафедры экономики и финансов ФГБОУ ВПО «ИГХТУ»
153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7