

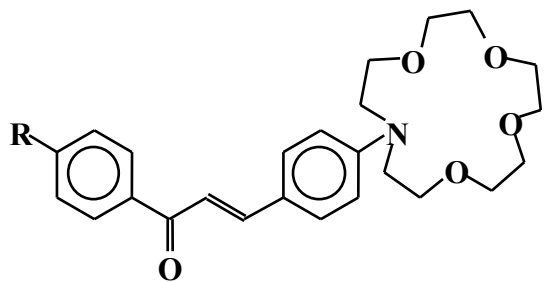
ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В МОЛЕКУЛАХ С МЕЖФРАГМЕНТНЫМ ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА

Крячко А.В.,¹ Рошаль А.Д.,¹ Пивоваренко В.Г.²

¹ НИИ химии при Харьковском национальном университете им. В.Н. Каразина
rochal@vk.kharkov.ua

² Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
pvg@mail.univ.kiev.ua

Проведены исследования спектральных свойств производных 4'-(моноаза-15-краун-5)-халконов (схема 1) и их комплексных соединений с ионами металлов второй группы – Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} .



R = H (*I*), R = N(CH₃)₂ (*II*)

Проделанные теоретические расчеты электронного строения исследуемых соединений показали, что при возбуждении молекул халконов происходит внутримолекулярный перенос заряда (ВПЗ) от атома азота краун-цикла на карбонильный фрагмент. Изучение процесса переноса заряда проводили путем синтеза комплексных соединений халконов и исследования спектральных свойств последних.

Проведенные эксперименты показали, что повышение концентрации ионов металла в растворах халконов приводит сначала к гипсохромному, а затем к батохромному сдвигу длинноволновой полосы поглощения, что соответствует последовательному уменьшению и затем усилению ВПЗ. Полученные спектральные эффекты свидетельствуют о том, что на первом этапе происходит образование комплексов по краун-циклу (ML), а затем комплексов с карбонильной группой (M₂L).

Проведенные эксперименты показали, что повышение концентрации ионов металла в растворах

В спектрах флуоресценции изученных комплексов обнаружены только две полосы испускания. Первая полоса соответствует испусканию свободного халкона, а вторая наблюдается лишь при высоких концентрациях иона металла и не может быть отнесена ни к одному из комплексов, существующих в основном состоянии.

При возбуждении комплексов ML наблюдается флуоресценция свободного лиганда, причем Стоксов сдвиг флуоресценции составляет 8700-9720 см⁻¹. Подобное спектральное поведение комплексов говорит об эжекции иона из краун-цикла в возбужденном состоянии. Протекание аналогичного процесса фотодиссоциации можно предположить и для M₂L комплексов. В этом случае в возбужденном состоянии будет образовываться флуоресцирующий комплекс с карбонильной группой и, одновременно, со свободным краун-циклом (ML*), не существующий в основном состоянии.

В работе также проведено определение констант устойчивости комплексов по первой и второй ступени. Проведена оценка зависимости между акцепторной способностью (плотностью заряда), диаметром ионов и устойчивостью образующихся комплексов. Сделаны заключения о влиянии параметров металлоионов на степень межфрагментного переноса заряда при возбуждении.