

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тольяттинский государственный университет»

**ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ**

(институт)

**Химия, химические процессы и технологии**

(кафедра)

**020100.62 «Химия»**

(код и наименование направления подготовки, специальности)

**«Медицинская и фармацевтическая химия»**

(наименование профиля, специализации)

**БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА**

на тему «ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ  
СВОЙСТВ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЕБРА С  
НЕНАСЫЩЕННЫМИ КАРБОНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ»

Студент(ка)

Ю.А. Храпичева

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

П.А. Глухов

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

**Допустить к защите**

Заведующий кафедрой, д.х.н, профессор Г.И. Остапенко

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« \_\_\_\_\_ » 2016г.

Тольятти 2016 г.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ТОЛЬЯТТИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

КАФЕДРА «ХИМИЯ, ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ТЕХНОЛОГИИ»

УТВЕРЖДАЮ: \_\_\_\_\_  
(подпись)

Зав. Кафедрой Остапенко Г.И.

«    » \_\_\_\_\_ 2016 г.

**ЗАДАНИЕ**  
на выполнение Бакалаврской работы

Студенту Храпичевой Юлии Андреевне.

**1. Тема:** Исследование структуры и физико-химических свойств комплексных соединений серебра с ненасыщенными карбонильными соединениями

**2. Срок предоставления законченной готовой работы** 27.06.2016 г.

**3. Исходные данные к проекту (работе):** Экспериментальные данные по методам синтеза винилацетиленовых кетонов, литературные данные по методам синтеза комплексов серебра

**4. Содержание текстового документа (перечень подлежащих разработке вопросов)** Литературный обзор. Вопросы синтеза, исследования свойств и применения органических комплексов металлов и исследуемых лигандов. Экспериментальная часть. Синтез комплексов серебра с винилацетиленовыми кетонами. Изучение их структуры и биологической активности. Расчет констант устойчивости полученных продуктов.

**5. Перечень графического материала** (с точным указанием обязательных чертежей)

Графический материал представляется в виде презентации

**6. Консультанты** директор МНИЦТМ, д.х.н., проф. Блатов В.А.

**7. Дата выдачи задания на выполнение Бакалаврской работы** – 26.02.2016г.

Руководитель \_\_\_\_\_ Глухов П.А.

Задание принял к исполнению \_\_\_\_\_ Храпичева Ю.А.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ТОЛЬЯТТИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ  
КАФЕДРА «ХИМИЯ, ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ТЕХНОЛОГИИ»

УТВЕРЖДАЮ: \_\_\_\_\_  
(подпись)

Зав. Кафедрой Остапенко Г.И.

«   » \_\_\_\_\_ 2016 г.

**КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН**  
**бакалаврской работы**

Студента: Храпичевой Юлии Андреевны  
по теме: Исследование структуры и физико-химических свойств  
комплексных соединений серебра с ненасыщенными карбонильными  
соединениями.

Наименование раздела работы	Плановый срок выполнения раздела	Фактический срок выполнения раздела	Отметка о выполнении	Подпись руководителя
Подбор литературных источников и написание раздела «Литературный обзор»	07.04.2016 г.			
Выполнение экспериментальной части работы	02.05.2016 г.			
Написание раздела «Экспериментальная часть»	11.05.2016 г.			
Написание остальных разделов	14.05.2016 г.			
Верстка работы, проверка научным руководителем	15.05 2016 г.			
Проверка ВКР в системе «Антиплагиат.ВУЗ»	20-30 мая 2016 г.			
Верстка и переплетение пояснительной записки	Первая неделя июня 2016 г.			
Оформление демонстрационного материала и устного доклада	За пять дней до защиты ВКР			

Руководитель выпускной  
квалификационной работы

\_\_\_\_\_  
(подпись)

П.А. Глухов  
(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

\_\_\_\_\_  
(подпись)

Ю.А. Храпичева  
(И.О. Фамилия)

## Аннотация

Бакалаврская работа изложена на 65 страницах, содержит 13 рисунков, 16 таблиц, приложение на 17 страницах, использовано 75 литературных источников.

Объектом исследования в работе являются комплексы серебра на основе (*E*)-1-фенил-5-фенилпент-1-ен-4-ин-3-она (ВАК-3), (*E*)-1-фенил-5-фенилпент-2-ен-4-ин-1-она (ВАК-1) и ряда их замещенных продуктов.

Цель работы – изучение винилацетиленовых кетонов как потенциальных лигандов и синтез комплексов серебра на их основе с целью получения новых продуктов, обладающих лекарственными свойствами.

Проведен синтез комплексов серебра на основе винилацетиленовых кетонов. Образование координационных соединений были подтверждены УФ- и ИК-спектроскопией, электрохимическим методом и квантово-химическими расчетами в программе Gaussion. Полученные комплексные соединения могут представлять интерес как возможные лекарственные препараты.

## СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Введение	6
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	8
1.1. Строение комплексных соединений	8
1.2. Методы синтеза комплексов	10
1.3. Факторы, влияющие на устойчивость комплексов	12
1.4. Применение комплексных соединений	13
1.5. Методики исследования комплексов	15
1.5.1. Спектральные методы исследования	15
1.5.1.1. Ультрафиолетовая спектроскопия	15
1.5.1.2. Инфракрасная спектроскопия	17
1.5.2. Потенциометрия	19
1.6. Строение винацетиленовых кетонов	21
1.7. Реакционная способность винацетиленовых кетонов	22
1.8. Стабилизация неустойчивых соединений	24
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	27
2.1. Синтез лигандов	27
2.2. Синтез комплексов серебра	31
2.3. Методы анализа комплексов серебра	34
2.3.1. Ультрафиолетовая спектроскопия	34
2.3.2. Инфракрасная спектроскопия	35
2.3.3. Электрохимическое исследование комплексов серебра	36
2.3.4. Квантово-химические исследования	37
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	38
3.1. Структура комплексов серебра	38
3.2. Электрохимическое исследование комплексов серебра	47
3.3. Квантово-химические исследования	50
3.4. Оценка предлагаемой биологической активности комплексов серебра	54
Заключение	56
Список литературы	57
Приложение	66

## Введение

Винилацетиленовые карбонильные соединения ароматического ряда широко применяются в различных областях промышленности. Наличие карбонильной группы, сопряженной с этиленовой и ацетиленовой связью, обуславливает высокую реакционную способность винилацетиленовых кетонов. Большой интерес приобретает изучение данных соединений как перспективных биологически активных веществ или синтонов, то есть структурных предшественников для получения лекарственных средств, направленных на лечение сердечно-сосудистых, аутоиммунных заболеваний, воспалений, а также рака и ВИЧ-инфекций.

В настоящее время одним из актуальных применений винилацетиленовых кетонов является образование координационных соединений на их основе.

В свою очередь комплексные соединения серебра тоже обладают биологической активностью и являются эффективными препаратами против широкого спектра грамотрицательных и грамположительных бактерий, грибов и дрожжей.

На свойства координационных соединений сильно влияет природа используемого лиганда. В последние годы координационные соединения на основе органических лигандов привлекают большое внимание как лекарственные препараты, обладающие противоопухолевой активностью.

Таким образом, комплексы металлов с органическими лигандами являются актуальными для исследования соединениями в фармацевтической химии.

Целью выпускной бакалаврской работы является изучение винилацетиленовых кетонов как потенциальных лигандов и синтез комплексов серебра на их основе с целью получения новых продуктов, обладающих лекарственными свойствами.

Задачи данной работы:

- Синтез координационных соединений серебра на основе вирилацетиленовых кетонов.
- Определение структуры полученных металлокомплексов с помощью исследования спектральных характеристик лигандов и продуктов реакции.
- Расчет констант устойчивости комплексных соединений потенциометрическим методом.
- Расчет предполагаемых структур квантово-химическим методом.
- Оценка биологической активности полученных координационных соединений.

# 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1. Строение комплексных соединений

Серебро является хорошим комплексообразователем и в своих соединениях проявляет наиболее характерную степень окисления +1 [1]. Обычно данный элемент образует комплексы с координационным числом 2, и такие координационные соединения являются линейными [2].

Ионы металла связываются с лигандами за счет электростатических сил и образования ковалентной связи. Первый тип взаимодействия связан с притяжением разноименно заряженных ионов, а второй обусловлен переносом электронной плотности с донорных лигандов на ион металла [3].

Строение комплексов серебра зависит от координирования лиганд к центральному атому. В свою очередь, связывание органических молекул с ионом серебра обусловлено их свойствами [4].

Винилацетиленовые кетоны обладают двойной C=C и тройной связями C≡C, а также карбонильной группой C=O, которые в комплексах выступают как доноры и акцепторы электронов [5].

Связывание металла с молекулой олефина объясняется моделью Дьюара-Чатт-Дункансона [6]. Согласно данной концепции связь металл-углерод осуществляется за счет связывающей и разрыхляющей орбиталей. В комплексе серебра лиганд отдает электронную плотность с ВЗМО связывающей π-орбитали металла и принимает электронную плотность с металла в его НСМО разрыхляющую π\*-орбиталь (рис. 1). Взаимное связывание приводит к удлинению связи C=C [7].

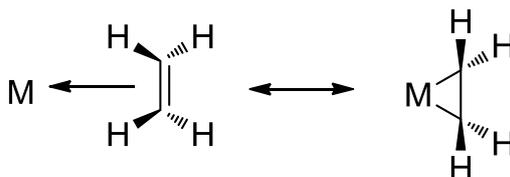


Рис. 1. Резонансный вклад в структуру этен-металла.

Молекула ацетилен и его производные обладают двумя  $\pi$ -связями, которые располагаются в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. Поэтому ацетиленовые лиганды образуют связь с металлом аналогично олефинам [8]. Так как ацетилен и его производные содержат две  $\pi$ -связи, то данный лиганд может связывать две молекулы металла, образуя мостиковую связь [5].

В карбонильных комплексах неподеленная пара электронов атома углерода взаимодействует с вакантной орбиталью иона металла, в результате карбонильная группа  $C=O$  связывается с ионом металла  $\sigma$ -связью по донорно-акцепторному механизму. Также заполненная  $d$ -орбиталь серебра взаимодействует с подходящей по симметрии  $\pi$ -разрыхляющей орбиталью оксида углерода, в результате чего образуется  $\pi$ -связь между ионом металла и лигандом.

При образовании дативной связи металл - лиганд осуществляется перенос электронов от металла на разрыхляющую орбиталь карбонильной группы, придавая данному лиганду повышенную электроотрицательность. В результате передачи электронов центральный атом приобретает положительный заряд [9].

В комплексах переходных металлов с карбонильными лигандами частота валентного колебания  $C=O$  группы сдвигается по сравнению с  $C=O$  карбонильного соединения. Это происходит за счет переноса части электронной плотности с металла на лиганды, то есть при дативном взаимодействии.

Изменение частоты валентного колебания  $C=O$  группы в комплексах обуславливается следующими факторами:

- 1) природа и степень окисления центрального атома;
- 2) присутствие других  $\pi$ -акцепторных,  $\pi$ -донорных или  $\sigma$ -донорных лигандов;
- 3) строение и заряд комплекса [10].

## 1.2. Методы синтеза комплексов

Синтез комплексных соединений можно проводить в водных и неводных растворах, расплавах, а также в твердой и газовой фазе. В настоящее время синтез в неводных растворах широко используется для получения координационных соединений, которые разлагаются при контакте с водой [11].

В синтезе комплексов используются химические реакции многих типов, которые осуществляются во всех агрегатных состояниях. Основными реакциями комплексообразования являются:

1) Взаимодействие реагентов – согласование металлов и их солей с молекулами лигандов, образующее координационные соединения, в частности комплексоны (рис. 2.).

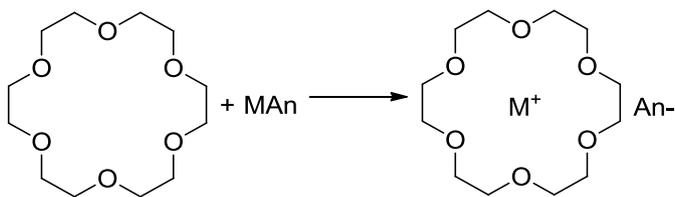


Рис. 2. Схема синтезов комплексов путем взаимодействия реагентов.

2) Обмен лигандов. Данные реакции происходят между сольватированными ионами металлов, образованных при растворении солей в воде, с сольватами лигандов. В результате происходит замещение лигандом молекул растворителя и образование координационного соединения. Также может происходить замещение лиганда на другую молекулу или частицу, способную координировать с металлом.

3) Реакции двойного обмена. В данных реакциях при взаимодействии двух комплексов, образованных различными металлами и лигандами, происходит обмен лигандов. Данный метод эффективен для обмена щелочного металла на переходный [12].

4) Окислительно-восстановительные реакции – получение координационных соединений с помощью реакций окисления и восстановления. Например, окисление кобальта кислородом в присутствии аммиака:



Также к данному методу синтеза относятся электрохимические реакции, с помощью которых можно синтезировать трудно получаемые другими методами комплексные соединения [13].

5) Фотохимические реакции также используются для комплексообразования. Под действием света происходит активация вещества, приводящая к фотохимическому разложению, реакции окисления-восстановления, обмена и фотоизомеризации, в результате которых получают новые координационные соединения [14].

б) Реакции темплатного синтеза. Данный метод также называют реакциями на матрице, так как ион металла исполняет роль матрицы, ориентируя и активируя молекулы лигандов в результате комплексообразования [15]. Атом металла, обладая определенной стереохимией и электронным состоянием, направляет реакцию по заданному направлению [16].

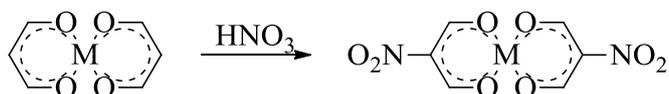
Можно выделить два типа темплатных эффектов: кинетический и термодинамический. В первом случае ион металла ускоряет протекание реакции, способствуя образованию продукта. В случае термодинамического темплатного эффекта ион металла смещает равновесие при связывании образовавшегося продукта. В итоге результат у обоих эффектов одинаков: при добавлении темплатного агента образуется продукт, который не образуется иным способом или образуется с низким выходом [17].

В зависимости от того, какой эффект будет наблюдаться при протекании реакции, ион металла может образовать макроциклическое

соединение и координировать исходные вещества (кинетический темплатный эффект) или остаться в макроцикле, образовав координационное соединение (термодинамический темплатный эффект) [18].

С помощью данного метода синтезируют соединения сложной структуры с высоким выходом [19].

7) Каталитические реакции – реакции, образующие новый комплекс посредством изменения состава лигандов с помощью различных катализаторов. Например, с помощью комплекса металла с ацетилацетоном можно провести прямое нитрование лиганда, тогда как сам ацетилацетон не вступает в данную реакцию [14]:



### 1.3. Факторы, влияющие на устойчивость комплексов

Величина константы равновесия образования комплексного соединения определяет его устойчивость. Так как константа устойчивости является мерой выделившейся теплоты и изменения энтропии при реакции, то логично предположить, что выделение большего количества теплоты приводит к большей устойчивости образующихся координационных соединений. Также более устойчивые продукты получают при увеличении энтропии исходных реагентов в ходе реакции [20].

Кроме влияния теплоты реакции и энтропии на устойчивость комплексов металла влияет природа металла и лиганда.

Устойчивость комплексных соединений в зависимости от иона металла обуславливается следующими факторами:

1) Размер и заряд. Комплексы, образованные противоположно заряженными ионами, являются более устойчивыми. При этом, чем меньше размер и больше заряд иона, тем устойчивее будет комплекс металла. Ионы,

обладающие маленьким радиусом, образуют устойчивые координационные соединения за счет сближения их центров друг к другу. Поэтому большое отношение заряда к размеру иона металла определяет устойчивость образующегося комплексного соединения.

2) Эффект кристаллического поля. Данный фактор играет важную роль в устойчивости комплексов переходных металлов.

3) Классы металлов. Более электроположительные металлы, такие как щелочные, щелочноземельные, лантаниды и актиниды, относятся к классу а, а более электроотрицательные, такие как Pt, Au, Hg, Pb и другие, относятся к классу б. Первый тип металлов образует наиболее устойчивые комплексы с лигандами, обладающими донорными атомами элементов подгрупп N, O или F. Второй тип координирует лиганды с донорными атомами, являющимися более тяжелыми элементами данных подгрупп, так как устойчивость комплексов металлов класса б в большей степени зависит от влияния кристаллического поля на образование ковалентных связей [21].

Факторами, определяющими устойчивость комплексов за счет природы лиганда, являются:

1) Основность лиганда. Чем больше сила основности, тем устойчивее образующиеся комплексы металлов класса а [22].

2) Стерический эффект. Объемные лиганды образуют малоустойчивые комплексные соединения, вследствие стерического напряжения, которое обусловлено размером лиганда либо его геометрией в сочетании со стехиометрией комплекса [23].

#### **1.4. Применение комплексных соединений**

Комплексные соединения нашли широкое применение во многих областях науки и техники.

В первую очередь многие комплексы металлов используют в аналитической химии для качественного и количественного определения

элементов, а также для их разделения. Неорганические комплексы серебра используют для определения органических соединений, таких как альдегиды [24]. Особенно широкое применение нашли комплексоны – вещества, образующие устойчивые комплексы с различными металлами. Одним из самых распространенных является трилон-Б, который применяется для количественного определения катионов металла путем титрования [25].

Некоторые металлические комплексы используются в качестве красителей и пигментов. В технике особенно важны термочувствительные пигменты, которые меняют окраску при определенной температуре, сигнализируя о перегревании аппаратуры. Примером термочувствительного обратимого пигмента является комплекс серебра  $Ag_2[HgI_4]$ , который меняет окраску при  $45^{\circ}C$  [5].

Кроме аналитической химии реакции комплексообразования стали широко применяться и в органическом синтезе. Например, ионы металла используют в качестве матрицы для получения органических соединений сложной структуры, в частности макроциклических, которые либо не получаются иным путем, либо имеют малые выходы. Благодаря данному методу стало возможным получение подобных соединений с высоким выходом [26]. Также координационные соединения широко используются в качестве катализаторов в промышленных процессах. Одним из таких примеров, является катализатор, содержащий серебро, который применяется для промышленного получения этиленоксидов реакцией эпоксидирования этилена [27, 28].

Многие комплексы металлов применяются в фармацевтической промышленности. С давних времен известно, что серебро является эффективным препаратом против широкого спектра грамотрицательных и грамположительных бактерий, грибов и дрожжей. Чистый металл является неактивным; тем не менее, в присутствии влаги, серебро легко ионизирует, образуя катионы, которые обладают антимикробной активностью [29]. Активность катионов серебра зависит от их биодоступности [30]. Способы

доставки, растворимость, ионизация источников серебра и наличие биологических лигандов, таких как белки, хлориды и сульфиды влияют на биодоступность [31]. Например, недавние исследования показали, что в присутствии высоких концентраций анионов хлора серебро становится более биодоступным, образуя растворимые анионные  $\text{AgCl}_2^-$  соединения, а не осаждается в  $\text{AgCl}$  [32]. Поэтому серебро вводят в перевязочные материалы для ран в виде органических и неорганических комплексов [33]. Благодаря антибактериальным и ранозаживляющим свойствам комплексы серебра используются и в бытовых изделиях [34].

Большое значение имеют комплексы в качестве ингибиторов коррозии металлов. Важным аргументом для координационного соединения при защите от коррозии является его стойкость и нерастворимость в атмосфере или растворах, благодаря которым резко замедляется коррозионный процесс [35].

## **1.5. Методики исследования комплексов серебра**

### **1.5.1. Спектральные методы исследования**

#### **1.5.1.1. Ультрафиолетовая спектроскопия**

Электронная спектроскопия – это раздел оптической спектроскопии, который включает получение, анализ и применение спектров поглощения химических соединений в диапазоне длин волн 10 – 750 нм [36].

Данный метод охватывает спектры в ультрафиолетовой и видимой областях электромагнитного спектра. Длины волн от 400 до 750 нм соответствует видимой области, воспринимаемой человеческим глазом. Ультрафиолетовая область спектров отвечает диапазону длин волн 10 – 400 нм. Но «рабочей» областью является интервал 190 – 750 нм, так как при длине волны меньше 190 нм ультрафиолетовое излучение поглощается элементами воздуха – кислородом и азотом [37].

Принцип спектроскопии в ультрафиолетовой и видимой областях основан на поглощении электромагнитного излучения веществами, содержащими различные функциональные группы. Соединения поглощают излучения в связи с возбуждением электронов на молекулярных орбиталях и последующими энергетическими переходами молекул в возбужденное состояние [38].

Данный спектральный метод изучает пространственное строение молекул, определяет кинетические параметры реакций, оценивает энергетику разнообразных внутримолекулярных взаимодействий и т.д.

Для подтверждения образования комплекса серебра с помощью УФ – спектрометра, необходимо сравнить спектры поглощения комплекса и лиганда [39]. Исчезновение или сдвиг пиков свидетельствует об образовании комплекса металла, так как при его возникновении некоторые функциональные группы лиганда изменяются [40,41].

Например, УФ спектры кумариновых лигандов соотнесли со спектрами их комплексов серебра. Экспериментальные УФ данные в ДМСО для 7ОН-6NO<sub>2</sub>-С (1) и 7ОН-4Ме-6NO<sub>2</sub>-С (2) лигандов и комплексов [Ag(7ОН-6NO<sub>2</sub>-С)] (5), [Ag(7ОН-4Ме-6NO<sub>2</sub>-С)] (6), [Ag(7ОН-6NO<sub>2</sub>-С)phenyl] (7) приведены в таблице 1.

Табл. 1. Длины волн максимумов поглощения лиганд **1, 2** и их комплексов **5, 6, 7**.

<b>1</b>	<b>5</b>	<b>7</b>	<b>2</b>	<b>6</b>
$\lambda$ , нм				
460	460	460	460	460
335	365	365	330	360
290	295	295	285	300

УФ-видимые спектры для лигандов **1** и **2** являются аналогичными и состоят из трех полос поглощения: слабой полосы при 460 нм, средней при ~ 335 нм и сильной при ~ 290 нм. В УФ-видимых спектрах комплексов Ag (I) **5**

и **6** также наблюдаются полосы поглощения при 460 и 290 нм, при этом интенсивность первой полосы увеличилась. Новая полоса при 365 нм в спектрах комплексов определяет переход  $\pi$ -электрона лиганда на разрыхляющую орбиталь металла  $\pi(\text{лиганд}) \rightarrow s^*(\text{Ag})$  [42].

### 1.5.1.2. Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасная спектроскопия является разделом оптической спектроскопии, который изучает спектры поглощения химических соединений в области инфракрасного излучения [43].

В любом соединении молекулы и атомы удерживаются в определенном положении, но при этом совершают периодические колебания. Колебания молекул, при которых изменяются длины связей, называются валентными, а колебания, изменяющие углы между связями, являются деформационными. Валентные колебания подразделяются на симметричные и антисимметричные, а деформационные – на ножничные, маятниковые, веерные и крутильные [44].

При поглощении инфракрасного излучения веществом амплитуда колебания связей возрастает, то есть поглощенная энергия расходуется на переход молекулы в возбужденное состояние. Молекула поглощает определенные частоты инфракрасного излучения, энергия которых равна энергетической разнице между возбужденным и основным уровнями молекулы. Благодаря этому получается ряд полос поглощения, который является ИК-спектром. По положению полос и их интенсивности определяется строение анализируемого химического соединения [45].

Для определения образования комплекса металла необходимо соотнести ИК-спектры лиганда и комплекса. По изменению спектра комплекса от спектра лиганда подтверждают образование данного соединения [46, 47], а также определяют место связывания металла с определенным лигандом [48].

В подтверждение вышесказанного можно привести следующий пример. В ИК-спектре 2-[4,6-ди-(трет-бутил)-2,3-дигидроксифенилсульфонил] уксусной кислоты (лиганда) существует сильная полоса в области  $1695\text{ см}^{-1}$  и более слабая в  $1775\text{ см}^{-1}$ , которые могут быть отнесены к валентным C=O колебаниям группы COOH (рис. 3 (a)). Первая полоса становится довольно слабой, а последняя практически исчезает в спектре комплекса серебра (рис. 3 (b)), но при этом появляется новая полоса в области  $1556\text{ см}^{-1}$  [49], которая может быть отнесена к  $\text{COO}^-$  антисимметричному валентному колебанию [50].

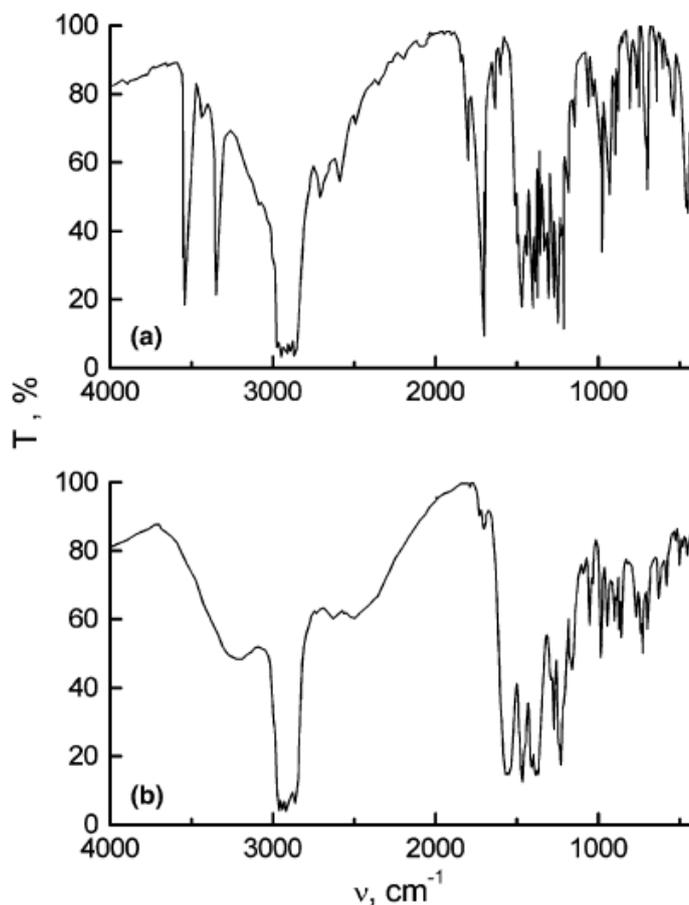


Рис. 3. ИК-Фурье-спектры лиганда (a) и его комплекса Ag (I) (b).

Таким образом, можно предположить, что молекулы лиганда координируются с помощью карбоксильной группы. Совместное присутствие полосы, соответствующей валентным колебаниям C=O в группе

COOH в области  $1697\text{ см}^{-1}$ , и полосы при  $1556\text{ см}^{-1}$ , отвечающей за колебания  $\text{COO}^-$ , позволяет предположить, что Ag (I) замещает атом водорода COOH группы только в одном из координированных молекул лиганда. Узкие полосы при  $3550\text{--}3350\text{ см}^{-1}$ , присутствующие в спектре лиганда, относятся к валентным O-H колебаниям [49]. Некоторые объемные заместители в молекуле лиганда могут препятствовать межмолекулярной ассоциации [51]. Но, несмотря на это, в спектре комплекса Ag (I) соответствующие полосы расширяются и практически сливаются в одну при  $3300\text{ см}^{-1}$ , что указывает на координирование OH-группы с ионом металла или образование водородных связей [49].

### 1.5.2. Потенциометрия

Потенциометрия – это электрохимический метод анализа, основанный на измерении электродвижущих сил, которые являются разностью потенциалов электродов, находящихся в исследуемой цепи. Величина электродного потенциала зависит от активности анализируемого компонента раствора. Данная зависимость описывается уравнением Нернста [52]:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

Потенциометрия делится на несколько методов анализа:

1) Прямая потенциометрия, другими словами, ионометрия. Данный метод представляет собой определение активности исследуемого соединения по измеренной величине ЭДС цепи или потенциалу определенного электрода. Прямая потенциометрия основана на применении уравнения Нернста для расчета концентрации вещества, участвующего в электрохимической реакции.

2) Потенциометрическое титрование – потенциометрический метод анализа, основанный на определении точки эквивалентности по резкому изменению ЭДС цепи. Точку эквивалентности находят графическим методом на кривой титрования. В данном способе можно использовать все виды титрования: кислотно-основное, осадительное, окислительно-восстановительное и комплексонометрическое [12].

Для потенциометрических исследований составляют электрическую цепь, содержащую индикаторный электрод, потенциал которого зависит от концентрации компонентов анализируемого раствора, и электрода сравнения. В потенциометрии оба электрода могут поместить в один анализируемый раствор, или электроды могут находиться в разных растворах, соединяющиеся с помощью электролитического мостика [53].

В качестве электрода сравнения обычно используют каломельный или серебряный электрод, который может контактировать напрямую с анализируемым раствором либо через солевой мостик.

В роли индикаторного электрода в рН-метрии используют стеклянный или хингидронный электрод, для определения активности иона металла – амальгамный, обратимый металлический или ионоселективный электрод. Также проводят потенциометрические измерения с окислительно-восстановительными электродами для исследования равновесий химических реакций.

Кроме определения активности исследуемого соединения потенциометрию используют для измерения констант равновесия химических реакций [12], констант устойчивости комплексных соединений [54], констант диссоциации электролитов, произведений растворимости и других [55].

## 1.6. Строение винилацетиленовых кетонов

(E)-1,5-диарилпент-2-ен-4-ин-1-он, (E)-1,5-диарилпент-2-ен-4-ин-3-он и их производные относятся к классу винилацетиленовых кетонов. Винилацетиленовые кетоны – это полифункциональные химические соединения, обладающие сопряженной системой связей. Сопряжение неподеленной пары электронов атома кислорода карбонильной группы и  $\pi$ -связей атомов углерода, находящихся при двойной и тройной связях, обуславливает плоское строение текущих соединений. Для данных веществ свойственно смещение электронной плотности к карбонильной группе, характерное для непредельных кетонов [56].

Винилацетиленовые кетоны представляют собой химические соединения, молекулы которых содержат двойную и тройную связи между двумя атомами углерода, а также карбонильную группу. Данные вещества являются высоко реакционноспособными, так как обладают несколькими реакционными центрами.

Винилацетиленовые карбонильные соединения на данный момент изучены довольно слабо, поэтому в настоящее время известно три возможных типа взаимного расположения функциональных групп, которые показаны на рис. 5. [57]:

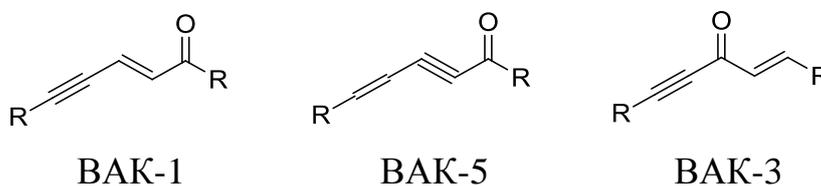


Рис. 5. Типы винилацетиленовых кетонов.

Самыми труднодоступными из данных винилацетиленовых кетонов являются 2-пентен-4-ин-1-оны (ВАН-1), так как данный тип соединений можно получить единственным методом синтеза [58].

В настоящее время синтез и изучение винилацетиленовых кетонов приобретают интерес как перспективных биологически активных соединений или синтонов, то есть структурных предшественников для получения лекарственных средств, направленных на лечение сердечно-сосудистых, аутоиммунных заболеваний, воспалений, а также рака и ВИЧ-инфекции [59].

### **1.7. Реакционная способность винилацетиленовых кетонов**

В данное время химия винилацетиленовых карбонильных соединений интенсивно развивается. Такой интерес к данным веществам обусловлен их многообразной реакционной способностью, а также наличием высокой биологической активности широкого спектра действия [57].

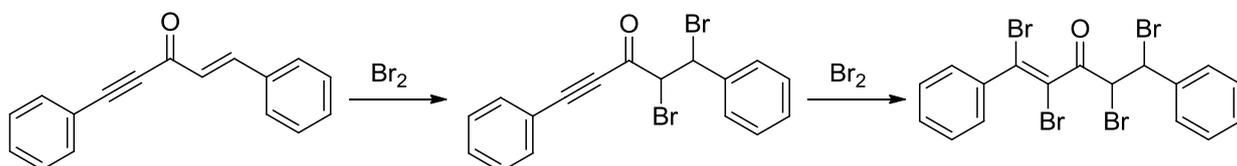
Высокую реакционную способность винилацетиленовых кетонов ароматического ряда обуславливают сочетание в их молекулах нескольких реакционных центров [60].

Также стоит отметить, что винилацетиленовые кетоны представляют собой сопряженную систему, для которой характерно смещение электронной плотности к атому кислорода карбонильной группы. Однако, учитывая электронные эффекты двойной и тройной связей в молекулах, можно предвидеть, что направление атаки реагента и реакционная способность соединений ВАК-1 и ВАК-5 являются различными. Структура 1-пентен-4-ин-3-онов значительно отличается от указанных кетонов. Соединения ВАК-3 являются симметричными кетонами, в которых осуществляется конкуренция сопряжения кратных связей с карбонильной группой, что влияет на физико-химические свойства данных веществ [56].

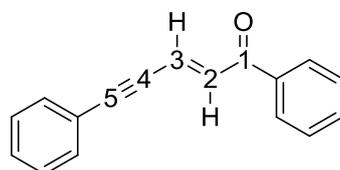
Совокупность трех реакционноспособных функциональных групп, образующих молекулы винилацетиленовых кетонов, определяет разнообразие химических свойств данных соединений. Самым активным фрагментом молекулы является ениновая система, в которой распределение электронной плотности определяет направление превращений.

Для винилацетиленовых кетонов характерны реакции электрофильного и нуклеофильного присоединения [57].

ВАК-3 присоединяет молекулы галогена селективно по этиленовой связи, а только потом по ацетиленовой:



В то же время электрофильное присоединение у пентен-1-ин-3-она-5 идет одновременно по двойной и тройной связям [61]. С помощью квантово-химических расчетов была проведена оценка электрофильности 1,5-диарилпент-2-ен-4-ин-1-онов. В результате было установлено, что наиболее электрофильными центрами в молекуле ВАК-1 являются  $C_5$ ,  $C_3$  и  $C_1$  [60]:



В реакциях нуклеофильного присоединения нуклеофильными агентами являются такие соединения, как спирты, тиолы, фенолы, амины, гидразины и т.д. Реакции проходят в мягких условиях с хорошими выходами конечных продуктов. У винилацетиленовых кетонов нуклеофил присоединяется к  $\beta$ -углеродному атому тройной связи, после этого вторичные процессы обычно не протекают [62].

Региоселективность присоединения электрофильных и нуклеофильных реагентов также зависит от природы функциональных заместителей, введенных в молекулы винилацетиленовых кетонов. Например, региоселективность реакции нуклеофильного присоединения

пиперазина к производным (*E*)-1-арил-5-фенилпент-2-ен-4-ин-1-она определяется природой заместителя в бензольном кольце (рис. 6.).

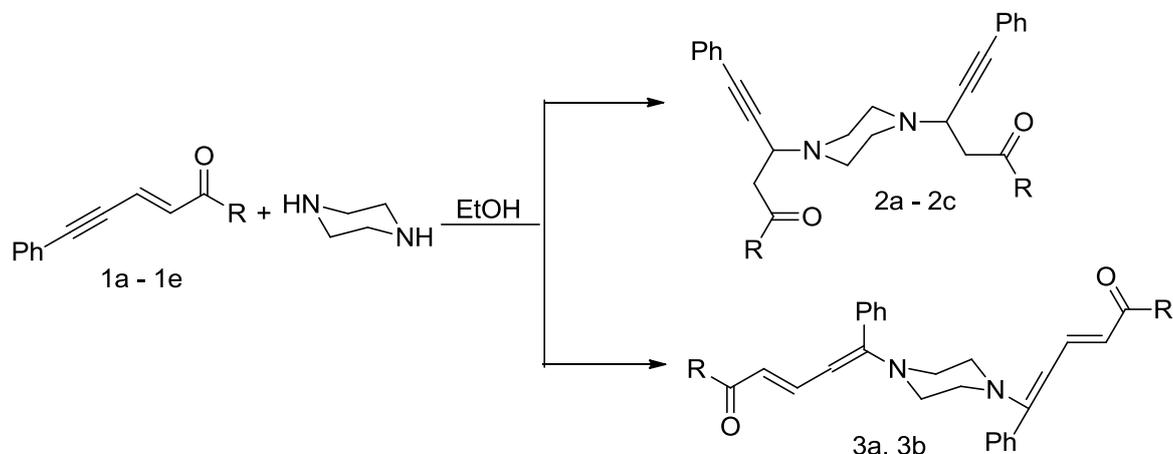


Рис. 6. 1, R = Ph(a), 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(b), 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(c), 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(d), 4-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(e);  
2, R = Ph(a), 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(b), 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(c); 3, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(a), 4-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(b).

Кетоны 1a-1в, обладающие электронодонорными заместителями, реагируют по двойной связи, в то время как, кетоны 1д и 1е с электроноакцепторными группами – по ацетиленовой связи [63].

### 1.8. Стабилизация неустойчивых комплексных соединений

Комплексы металлов так же, как и другие химические соединения, имеет срок годности, т.е. определенный период времени, по истечению которого вещество теряет свои свойства. По истечению своего срока годности химическое соединение является разложившимся и не может использоваться по назначению.

На срок годности влияют физические и химические процессы, происходящие при хранении соединений. В свою очередь, протекающие процессы зависят от ряда факторов: температуры, влажности, света, состава воздуха, pH среды и других [64].

Физическими процессами являются реакции поглощения или потери воды и изменение фазового перехода. Из физических факторов наибольшее

влияние оказывают температура, влажность и свет. При увеличении температуры скорость химических реакций возрастает в несколько раз, что приводит к ускорению его разложения. Некоторые химические соединения разлагаются при хранении на свету. А повышенная или пониженная влажность приводит к изменению физических свойств лекарственных соединений.

Химические процессы представляют собой совокупность химических реакций, например, гидролиз, окисление-восстановление, полимеризация, поликонденсация и другие [65].

С помощью стабилизации можно увеличить срок годности лекарственного препарата. Также существует два метода стабилизации – физический и химический.

Физическая стабилизация основывается на защите химических соединений от воздействий внешней среды. К ней относятся методы максимального обезвоживания препарата: ампулирование или герметизация во флаконах, помимо методов дегидратации используют упаковки, защищающие от воздействия света. Кроме этого применяют различные покрытия, ограждающие химические вещества не только от внешних воздействий, но также от микробной загрязненности. Данные методы совершенствуют для увеличения стабильности лекарственных веществ. Например, ампулирование производят в токе инертных газов, готовят сухие суспензии и эмульсии, применяют новые способы стерилизации и другие.

Но физические методы не всегда защищают от разложения веществ, поэтому используют химическую стабилизацию. Она основана на введении в химические соединения вспомогательных веществ, которые называются стабилизаторами [66].

Стабилизаторы способствуют сохранению физико-химических и фармакологических свойств в течение определенного времени. Механизм их влияния на процессы разложения химических веществ на данный момент неизвестен, поэтому выбор стабилизатора реализуется эмпирическим

способом. В качестве вспомогательных соединений используются такие вещества, как ацетат натрия, глюкоза, лимонная кислота, глицерин, мочеви́на, поливинилпирролидон и другие [67].

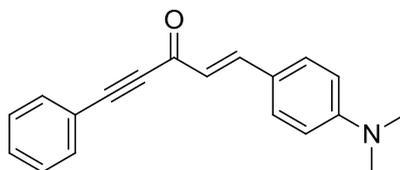
Также существуют вспомогательные соединения, необходимые для предотвращения загрязнения лекарств микробами. Такие вещества называют консервантами. Но данные вспомогательные соединения в настоящее время редко применяются, так как они могут обладать аллергическим, мутагенным, токсическим или канцерогенным действием.

Отдельную группу в роли стабилизаторов составляют поверхностно-активные вещества. Данные соединения применяют для стабилизации дисперсных систем, так как их молекулы состоят из гидрофильной группы, способствующей растворению поверхностно-активного вещества в воде, и гидрофобной части, представляющей собой углеводородную цепь. В качестве таких веществ применяются: воск, высшие спирты, и большое количество эфиров, образованных жирными кислотами [64].

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

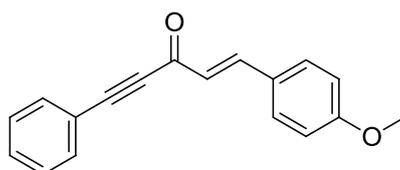
### 2.1. Синтез лигандов

#### 2.1.1. Синтез 1-(4-(диметиламино)фенил)-5-фенилпент-1-ен-4-ин-3-она (**L**<sup>1</sup>).



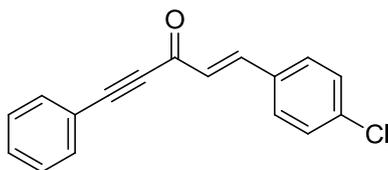
Предварительно 1-фенилбут-3-ин-2-он (0,01 моль) и 4-(диметиламино)бензальдегид (0,01 моль) растворяют в 10-15 мл 50%-ного этанола. В полученную смесь при интенсивном перемешивании добавляют 0,5 мл 20%-ный раствор NaOH. После появления кристаллического осадка повторно добавляют еще одну порцию щелочного раствора и перемешивают при охлаждении в течение 15-20 минут. Выпавший продукт фильтруют и промывают холодным 20%-ным этанолом.

#### 2.1.2. Синтез 1-(4-метоксифенил)-5-фенилпент-1-ен-4-ин-3-она (**L**<sup>2</sup>).



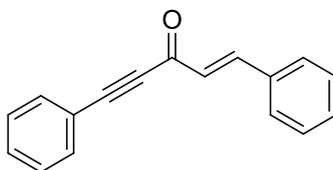
Предварительно 1-фенилбут-3-ин-2-он (0,01 моль) и 4-метоксибензальдегид (0,01 моль) растворяют в 10-15 мл 50%-ного этанола. В полученную смесь при интенсивном перемешивании добавляют 0,5 мл 20%-ный раствор NaOH. После появления кристаллического осадка повторно добавляют еще одну порцию щелочного раствора и перемешивают при охлаждении в течение 15-20 минут. Выпавший продукт фильтруют и промывают холодным 20%-ным этанолом.

### 2.1.3. Синтез 1-(4-хлорфенил)-5-фенилпент-1-ен-4-ин-3-она (**L<sup>3</sup>**).



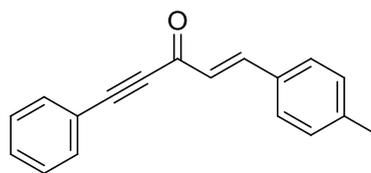
Предварительно 1-фенилбут-3-ин-2-он (0,01 моль) и 4-хлорбензальдегид (0,01 моль) растворяют в 10-15 мл 50%-ного этанола. В полученную смесь при интенсивном перемешивании добавляют 0,5 мл 20%-ный раствор NaOH. После появления кристаллического осадка повторно добавляют еще одну порцию щелочного раствора и перемешивают при охлаждении в течение 15-20 минут. Выпавший продукт фильтруют и промывают холодным 20%-ным этанолом.

### 2.1.4. Синтез 1,5-дифенилпент-1-ен-4-ин-3-она (**L<sup>4</sup>**).



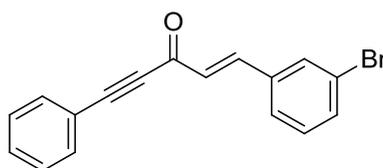
Предварительно 1-фенилбут-3-ин-2-он (0,01 моль) и бензальдегид (0,01 моль) растворяют в 10-15 мл 50%-ного этанола. В полученную смесь при интенсивном перемешивании добавляют 0,5 мл 20%-ный раствор NaOH. После появления кристаллического осадка повторно добавляют еще одну порцию щелочного раствора и перемешивают при охлаждении в течение 15-20 минут. Выпавший продукт фильтруют и промывают холодным 20%-ным этанолом.

### 2.1.5. Синтез 1-(4-метилфенил)-5-фенилпент-1-ен-4-ин-3-она (**L<sup>5</sup>**).



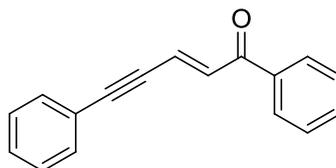
Предварительно 1-фенилбут-3-ин-2-он (0,01 моль) и 4-метилбензальдегид (0,01 моль) растворяют в 10-15 мл 50%-ного этанола. В полученную смесь при интенсивном перемешивании добавляют 0,5 мл 20%-ный раствор NaOH. После появления кристаллического осадка повторно добавляют еще одну порцию щелочного раствора и перемешивают при охлаждении в течение 15-20 минут. Выпавший продукт фильтруют и промывают холодным 20%-ным этанолом.

#### 2.1.6. Синтез 1-(4-бромфенил)-5-фенилпент-1-ен-4-ин-3-она (**L<sup>6</sup>**).



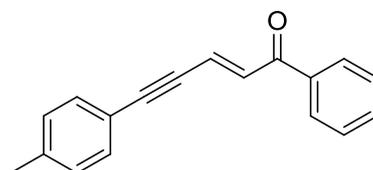
Предварительно 1-фенилбут-3-ин-2-он (0,01 моль) и 3-бромбензальдегид (0,01 моль) растворяют в 10-15 мл 50%-ного этанола. В полученную смесь при интенсивном перемешивании добавляют 0,5 мл 20%-ный раствор NaOH. После появления кристаллического осадка повторно добавляют еще одну порцию щелочного раствора и перемешивают при охлаждении в течение 15-20 минут. Выпавший продукт фильтруют и промывают холодным 20%-ным этанолом [59].

#### 2.1.7. Синтез 1,5-дифенилпент-2-ен-4-ин-1-она (**L<sup>7</sup>**).



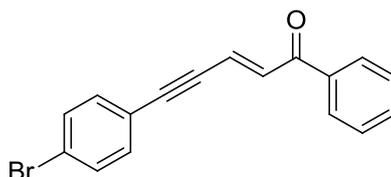
К охлажденному до 0°C раствору ацетофенона (0,01 моль) и 3-фенилпропиоальдегида (0,01 моль) в 25 мл 50%-ного водного EtOH добавляют по каплям при перемешивании 0,8 мл 20%-ного водного раствора NaOH. После выпадения осадка добавляют еще 0,6 мл раствора NaOH и реакцию смесь оставляют на 10 ч при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают 10 мл холодного 20%-ного водного раствора EtOH и перекристаллизовывают из 70–80%-ного водного EtOH.

#### 2.1.8. Синтез 5-(4-метилфенил)-1-фенилпент-2-ен-4-ин-1-она (**L**<sup>8</sup>).



К охлажденному до 0°C раствору ацетофенона (0,01 моль) и 3-(4-метилфенил)пропиоальдегида (0,01 моль) в 25 мл 50%-ного водного EtOH добавляют по каплям при перемешивании 0,8 мл 20%-ного водного раствора NaOH. После выпадения осадка добавляют еще 0,6 мл раствора NaOH и реакцию смесь оставляют на 10 ч при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают 10 мл холодного 20%-ного водного раствора EtOH и перекристаллизовывают из 70–80%-ного водного EtOH.

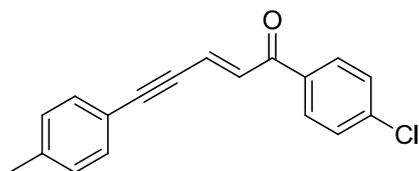
#### 2.1.9. Синтез 5-(4-бромфенил)-1-фенилпент-2-ен-4-ин-1-она (**L**<sup>9</sup>).



К охлажденному до 0°C раствору ацетофенона (0,01 моль) и 3-(4-бромфенил)пропиоальдегида (0,01 моль) в 25 мл 50%-ного водного EtOH

добавляют по каплям при перемешивании 0,8 мл 20%-ного водного раствора NaOH. После выпадения осадка добавляют еще 0,6 мл раствора NaOH и реакционную смесь оставляют на 10 ч при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают 10 мл холодного 20%-ного водного раствора EtOH и перекристаллизовывают из 70–80%-ного водного EtOH.

2.1.10. Синтез 1-(4-хлорфенил)-5-(4-метилфенил)пент-2-ен-4-ин-1-она (**L<sup>10</sup>**).



К охлажденному до 0°C раствору 1-(4-хлорфенил)этанона (0,01 моль) и 3-(4-метилфенил)пропиоальдегида (0,01 моль) в 25 мл 50%-ного водного EtOH добавляют по каплям при перемешивании 0,8 мл 20%-ного водного раствора NaOH. После выпадения осадка добавляют еще 0,6 мл раствора NaOH и реакционную смесь оставляют на 10 ч при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают 10 мл холодного 20%-ного водного раствора EtOH и перекристаллизовывают из 70–80%-ного водного EtOH [68].

## 2.2. Синтез комплексов серебра

2.2.1. Синтез комплекса Ag(L<sup>1</sup>) (**K<sub>1</sub>**).

В 20 мл этилового спирта растворяют L<sup>1</sup> (100 мг, 0,3636 ммоль) и AgNO<sub>3</sub> (31 мг, 0,1818 ммоль), затем полученную смесь перемешивают до полного растворения. Готовый раствор предварительно упаривают при слабом нагревании. Образовавшийся комплекс кристаллизуют при охлаждении в течение 5-7 дней. В результате получены кристаллы красно-оранжевого цвета. Выход 0,0778 г (64,85%).

### 2.2.2. Синтез комплекса $\text{Ag}(\text{L}^2)$ ( $\text{K}_2$ ).

В 20 мл этилового спирта растворяют  $\text{L}^2$  (100 мг, 0,3817 ммоль) и  $\text{AgNO}_3$  (32 мг, 0,1908 ммоль), затем полученную смесь перемешивают до полного растворения. Готовый раствор предварительно упаривают при слабом нагревании. Образовавшийся комплекс кристаллизуют при охлаждении в течение 5-7 дней. В результате получены кристаллы желтого цвета. Выход 0,0762 г (62,96%).

### 2.2.3. Синтез комплекса $\text{Ag}(\text{L}^3)$ ( $\text{K}_3$ ).

В 20 мл этилового спирта растворяют  $\text{L}^3$  (100 мг, 0,3752 ммоль) и  $\text{AgNO}_3$  (32 мг, 0,1876 ммоль), затем полученную смесь перемешивают до полного растворения. Готовый раствор предварительно упаривают при слабом нагревании. Образовавшийся комплекс кристаллизуют при охлаждении в течение 5-7 дней. В результате получены кристаллы коричнево-бежевого цвета. Выход 0,0766 г (63,83%).

### 2.2.4. Синтез комплекса $\text{Ag}(\text{L}^4)$ ( $\text{K}_4$ ).

В 20 мл этилового спирта растворяют  $\text{L}^4$  (100 мг, 0,4310 ммоль) и  $\text{AgNO}_3$  (37 мг, 0,2155 ммоль), затем полученную смесь перемешивают до полного растворения. Готовый раствор предварительно упаривают при слабом нагревании. Образовавшийся комплекс кристаллизуют при охлаждении в течение 5-7 дней. В результате получены игольчатые кристаллы коричнево-серого цвета. Выход 0,1042 г (84,72%).

### 2.2.5. Синтез комплекса $\text{Ag}(\text{L}^5)$ ( $\text{K}_5$ ).

В 20 мл этилового спирта растворяют  $\text{L}^5$  (100 мг, 0,4065 ммоль) и  $\text{AgNO}_3$  (35 мг, 0,2033 ммоль), затем полученную смесь перемешивают до полного растворения. Готовый раствор предварительно упаривают при слабом нагревании. Образовавшийся комплекс кристаллизуют при охлаждении в течение 5-7 дней. В результате получены кристаллы бледно-желтого цвета. Выход 0,0969 г (79,43%).

### 2.2.6. Синтез комплекса $\text{Ag}(\text{L}^6)$ ( $\text{K}_6$ ).

В 20 мл этилового спирта растворяют  $L^6$  (100 мг, 0,3215 ммоль) и  $AgNO_3$  (27 мг, 0,1608 ммоль), затем полученную смесь перемешивают до полного растворения. Готовый раствор предварительно упаривают при слабом нагревании. Образовавшийся комплекс кристаллизуют при охлаждении в течение 5-7 дней. В результате получены кристаллы песчано-бежевого цвета. Выход 0,1009 г (86,20%).

#### 2.2.7. Синтез комплекса $Ag(L^7)$ ( $K_7$ ).

В 30 мл этилового спирта растворяют  $L^7$  (200 мг, 0,8621 ммоль) и  $AgNO_3$  (47 мг, 0,4310 ммоль), затем полученную смесь перемешивают до полного растворения. Готовый раствор предварительно упаривают при слабом нагревании. Образовавшийся комплекс кристаллизуют при охлаждении в течение 5-7 дней. В результате получены кристаллы желтого цвета. Выход 0,1882 г (76,19%).

#### 2.2.8. Синтез комплекса $Ag(L^8)$ ( $K_8$ ).

В 30 мл этилового спирта растворяют  $L^8$  (200 мг, 0,8130 ммоль) и  $AgNO_3$  (69 мг, 0,4065 ммоль), затем полученную смесь перемешивают до полного растворения. Готовый раствор предварительно упаривают при слабом нагревании. Образовавшийся комплекс кристаллизуют при охлаждении в течение 5-7 дней. В результате получены кристаллы бледно-желтого цвета. Выход 0,1357 г (55,61%).

#### 2.2.9. Синтез комплекса $Ag(L^9)$ ( $K_9$ ).

В 20 мл этилового спирта растворяют  $L^9$  (100 мг, ммоль) и  $AgNO_3$  ( мг, ммоль), затем полученную смесь перемешивают до полного растворения. Готовый раствор предварительно упаривают при слабом нагревании. Образовавшийся комплекс кристаллизуют при охлаждении в течение 5-7 дней. В результате получены кристаллы темно-коричневого цвета. Выход 0,081 г (68,99%).

#### 2.2.10. Синтез комплекса $Ag(L^{10})$ ( $K_{10}$ ).

В 20 мл этилового спирта растворяют  $L^{10}$  (100 мг, ммоль) и  $AgNO_3$  ( мг, ммоль), затем полученную смесь перемешивают до полного растворения.

Готовый раствор предварительно упаривают при слабом нагревании. Образовавшийся комплекс кристаллизуют при охлаждении в течение 5-7 дней. В результате получены кристаллы темно-желтого цвета. Выход 0,060 г (50,42%).

## 2.3. Методы анализа комплексов серебра

### 2.3.1. Ультрафиолетовая спектроскопия

Прибором для регистрации электронных спектров в ультрафиолетовой области является спектрофотометр.

Схема данного оптического спектрометра состоит из источника излучения, монохроматора, кювет, заполненных раствором вещества и данным растворителем, и детектора [69]:

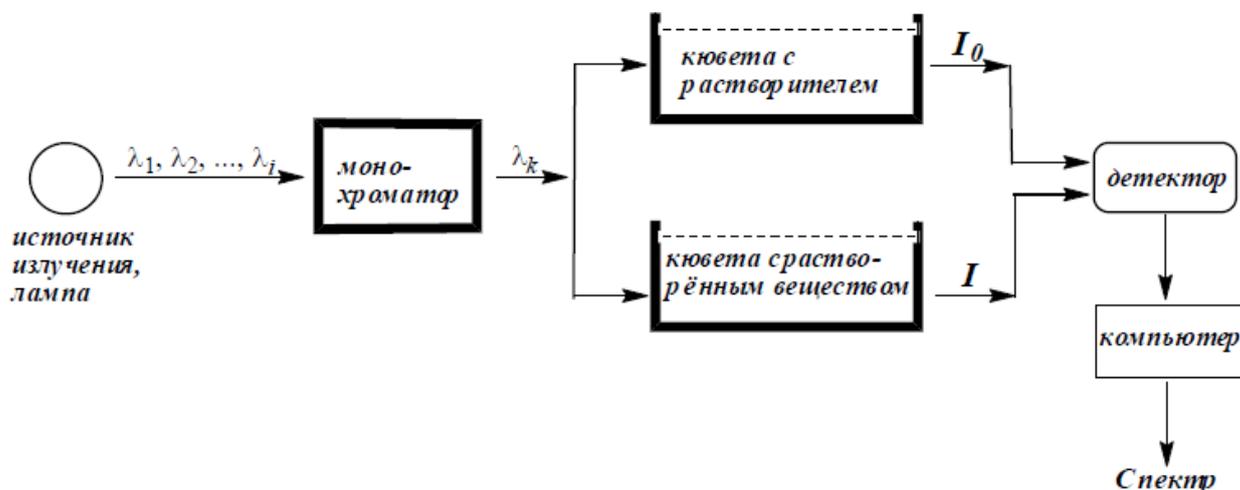


Рис. 7. Принципиальная схема оптического спектрометра.

Для получения оптического спектра пробы в спектрофотометр загружают две кварцевые кюветы с растворителем и раствором анализируемого вещества. В спектрофотометре луч света от лампы попадает на решетку, которая рассеивает его для образования спектра. Затем пучок света направляется в кюветное отделение для проб и попадает на кювету с растворителем. С помощью прибора производится сканирование базовой

линии. Затем ставится кювета с раствором анализируемого вещества на пути пучка света, и производится сканирование пробы. На выходе из кюветного отделения пучок попадает на кремниевый фотодиод детектора и преобразуется в электрический сигнал, который отобразится на экране в виде спектра пробы относительно базовой линии [70].

Снятие УФ-спектров производится в диметилсульфоксиде в кварцевых кюветах толщиной 10,01 мм на спектрофотометре UNICO, модель 2800, зав. № SQH0707060, обладающий спектральным диапазоном длин волн 190 – 1100 нм.

### 2.3.2. Инфракрасная спектроскопия

Перед работой на ИК–спектрофотометре следует подготовить исследуемое вещество к анализу.

100 мг чистого кристаллического KBr тщательно растирают в ступке. Затем полученный порошок помещают в пресс-форму (рис. 8.) и спрессовывают под давлением. В результате получают таблетку диаметром 13 мм, которая прозрачна на просвет.



Рис. 8. Пресс-форма для изготовления таблеток.

После этого полученную таблетку загружают в ИК–спектрофотометр. Источник инфракрасного излучения генерирует световой поток, который проходит через бромид калия. Затем на таблетку помещают каплю раствора анализируемого вещества и облучают инфракрасным излучением. Прошедшие лучи поступают на монохроматор, затем идут на детектор, образующий электрический импульс. Полученный импульс проходит через усилитель и регистрируется с помощью самописца.

Запись является ИК-спектром, который представляет собой зависимость поглощения от частоты [71].

Спектры снимались на приборе ФСМ-1201 на таблетках KBr. Комплексы исследованы в виде раствора в диметисульфоксиде.

#### **2.3.4. Электрохимическое исследование комплексов серебра**

Потенциометрические измерения проводят на установке Потенциостат-IPC-PRO-M производства Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва, с использованием стандартной двухэлектродной электрохимической ячейки. Электродом сравнения служит хлорсеребряный электрод в растворе 1М HCl, соединённый с основной емкостью с помощью электролитического мостика, содержащего насыщенный водный раствор NaNO<sub>3</sub>. В ячейку заливают 50 мл спиртового раствора анализируемого соединения концентрацией 10<sup>-4</sup> моль/л. В данный раствор помещают платиновый рабочий электрод. Электролитический мостик размещают так, чтобы один его конец был помещен в 1 молярный раствор HCl, а другой – в рабочую среду (рис.10.).

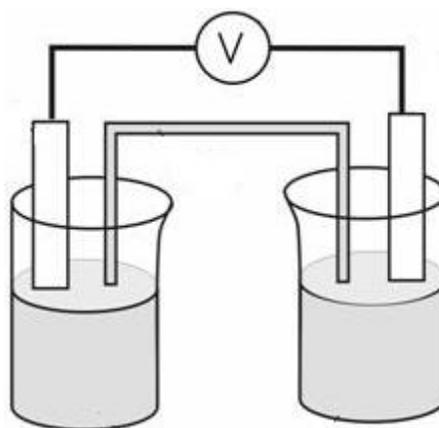


Рис. 10. Схема гальванической ячейки.

Затем проводят развертку от равновесного потенциала в катодную сторону до  $-1000$  мВ со скоростью  $5$  мВ/с [72].

### 2.3.5. Квантово-химические исследования

Моделирование предполагаемых структур и визуализация полученных результатов осуществлялись в программе GaussView 5.0.9, расчеты проводились в Gaussian 09W [73].

Поиск структуры комплексных соединений серебра осуществлялся методом B3LYP/LanL2DZ с использованием континуальной модели учета растворителя IEFPCM (этанол).

Был проведен расчет изменения энергии Гиббса в ходе координирования молекул лигандов и образования комплекса. Расчет производился по следующей формуле:

$$\Delta G = \sum(\epsilon_0 + G_{\text{корр(компл.)}}) - \sum(\epsilon_0 + G_{\text{корр(исх.)}}) \quad (1)$$

где  $(\epsilon_0 + G_{\text{корр}})$  – сумма энергии электронов и термической свободной энергии.

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

#### 3.1. Структура комплексов серебра

После синтеза органических комплексов серебра полученные продукты реакции были изучены спектрометрическими методами в ультрафиолетовой и инфракрасной области, а также методом ядерного магнитного резонанса.

Структурный анализ органического комплекса серебра (I) на основе 1-(4-(диметиламино)фенил)-5-фенилпент-1-ен-4-ин-3-она ( $\mathbf{K}_1$ ).

Данные УФ-спектра комплекса  $\mathbf{K}_1$  соотнесли с лигандом  $\mathbf{L}^1$  (табл. 4.). В УФ-спектре данного лиганда наблюдаются две полосы поглощения:  $\lambda_1 = 306$  нм и  $\lambda_2 = 436$  нм. Экспериментальные данные показывают для спектра комплекса гипсохромный сдвиг первой полосы поглощения. Вторая полоса поглощения практически не меняется. Полоса поглощения при 293 нм относится к  $\pi \rightarrow \pi^*$  электронному переходу сопряженной С=С связи. По закону Бугера–Ламберта–Бера рассчитано значение молярного коэффициента поглощения  $\varepsilon_1 = 27900 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ,  $\varepsilon_2 = 28100 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Табл. 4. Длины волн максимумов поглощения комплекса серебра  $\mathbf{K}_1$  и лиганда  $\mathbf{L}^1$ .

$\lambda (\mathbf{L}^1)$ , нм	$\lambda (\mathbf{K}_1)$ , нм	$\Delta\lambda$ , нм
306	293	13
436	435	1

В ИК-спектре данного комплекса серебра относительно спектра лиганда (приложение А, рис. А1.) наблюдается образование пика сильной интенсивности в области  $1695 \text{ см}^{-1}$ , которая относится к валентным колебаниям карбонильной группы. В спектре лиганда присутствуют сильная полоса в  $562 \text{ см}^{-1}$  и полоса средней интенсивности в  $536 \text{ см}^{-1}$ . У комплекса

интенсивность первой полосы уменьшается, а вторая – исчезает. Данные изменения происходят в области валентных колебаний металлоорганических соединений, характерных для связи металл-лиганд [74,75].

Структурный анализ органического комплекса серебра (I) на основе 1-(4-метоксифенил)-5-фенилпент-1-ен-4-ин-3-она ( $K_2$ ).

Данные УФ-спектра комплекса  $K_2$  соотнесли с лигандом  $L^2$  (табл. 5.). В УФ-спектре данного лиганда наблюдаются две полосы поглощения:  $\lambda_1 = 301$  нм и  $\lambda_2 = 364$  нм. Экспериментальные данные показывают для спектра комплекса гипсохромный сдвиг первой полосы и батохромный сдвиг второй полосы поглощения. Полоса поглощения при 296 нм относится к  $\pi \rightarrow \pi^*$  электронному переходу сопряженной C=C связи. Вторая полоса  $\lambda_2 = 368$  нм характеризует  $n \rightarrow \pi^*$  электронный переход карбонильной группы. По закону Бугера–Ламберта–Бера рассчитано значение молярного коэффициента поглощения  $\varepsilon_1 = 24600$  л\*моль<sup>-1</sup>\*см<sup>-1</sup>,  $\varepsilon_2 = 26900$  л\*моль<sup>-1</sup>\*см<sup>-1</sup>.

Табл. 5. Длины волн максимумов поглощения комплекса серебра  $K_2$  и лиганда  $L^2$ .

$\lambda (L^2)$ , нм	$\lambda (K_2)$ , нм	$\Delta\lambda$ , нм
301	296	5
364	368	4

При сравнении ИК-спектров  $L_2$  и  $K_2$  (приложение А, рис. А2.) не наблюдается сдвиг полосы поглощения карбонильной группы. Данное наблюдение возможно, так как система является настолько лабильной, что выравнивает электронную плотность по всей молекуле, из-за чего особых изменений в ИК-спектре не наблюдается. В диапазоне колебаний связей металлоорганических соединений наблюдается у лиганда сильная полоса в 565 см<sup>-1</sup>, которая смещается в спектре комплекса в 561 см<sup>-1</sup>.

Структурный анализ органического комплекса серебра (I) на основе 1-(4-хлорфенил)-5-фенилпент-1-ен-4-ин-3-она (**K<sub>3</sub>**).

Данные УФ-спектра комплекса **K<sub>3</sub>** соотнесли с лигандом **L<sup>3</sup>** (табл. 6.). В УФ-спектре данного лиганда наблюдаются две полосы поглощения:  $\lambda_1 = 291$  нм и  $\lambda_2 = 356$  нм. Экспериментальные данные показывают для спектра комплекса батохромный сдвиг первой и второй полосы поглощения. Первая полоса поглощения  $\lambda_1 = 300$  нм относится к  $\pi \rightarrow \pi^*$  электронному переходу сопряженной C=C связи. Полоса поглощения при 363 нм характеризует  $n \rightarrow \pi^*$  электронный переход C=O группы. По закону Бугера–Ламберта–Бера рассчитано значение молярного коэффициента поглощения  $\varepsilon_1 = 23860$  л\*моль<sup>-1</sup>\*см<sup>-1</sup>,  $\varepsilon_2 = 26020$  л\*моль<sup>-1</sup>\*см<sup>-1</sup>,

Табл. 6. Длины волн максимумов поглощения комплекса серебра **K<sub>3</sub>** и лиганда **L<sup>3</sup>**.

$\lambda$ ( <b>L<sup>3</sup></b> ), нм	$\lambda$ ( <b>K<sub>3</sub></b> ), нм	$\Delta\lambda$ , нм
291	300	9
356	363	7

В ИК-спектре данного 1-(4-хлорфенил)-5-фенилпент-1-ен-4-ин-3-она относительно спектра комплекса серебра (приложение А, рис. А3.) наблюдается сдвиг пика в области 1653 см<sup>-1</sup> до 1658 см<sup>-1</sup>, который относится к валентным колебаниям карбонильной группы группы. В спектре комплекса образовалась новая полоса слабой интенсивности в 1707 см<sup>-1</sup>, характеризующая валентные колебания карбонильной группы. Пик средней интенсивности 576 см<sup>-1</sup> у лиганда в спектре полученного комплекса сместился до полосы 563 см<sup>-1</sup>, которая относится к валентным колебаниям металлоорганических соединений.

Структурный анализ органического комплекса серебра (I) на основе 1,5-дифенилпент-1-ен-4-ин-3-она (**K<sub>4</sub>**).

Данные УФ-спектра комплекса  $\mathbf{K}_4$  соотнесли с лигандом  $\mathbf{L}^4$  (табл. 7.). В УФ-спектре данного лиганда наблюдаются две полосы поглощения:  $\lambda_1 = 301$  нм и  $\lambda_2 = 351$  нм. Экспериментальные данные показывают для спектра комплекса гипсохромный сдвиг первой полосы поглощения и батохромный сдвиг второй полосы. Первая полоса поглощения  $\lambda_1 = 290$  нм относится к  $\pi \rightarrow \pi^*$  электронному переходу сопряженной С=С связи. Полоса поглощения при 356 нм характеризует  $n \rightarrow \pi^*$  электронный переход карбонильной группы. По закону Бугера–Ламберта–Бера рассчитано значение молярного коэффициента поглощения  $\epsilon_1 = 24550 \text{ л*моль}^{-1}\text{*см}^{-1}$ ,  $\epsilon_2 = 26280 \text{ л*моль}^{-1}\text{*см}^{-1}$ .

Табл. 7. Длины волн максимумов поглощения комплекса серебра  $\mathbf{K}_4$  и лиганда  $\mathbf{L}^4$ .

$\lambda (\mathbf{L}^4)$ , нм	$\lambda (\mathbf{K}_4)$ , нм	$\Delta\lambda$ , нм
301	290	11
351	356	5

При сравнении спектров лиганда 1,5-дифенилпент-1-ен-4-ин-3-она и комплекса серебра (приложение А, рис. А4.) отсутствует сдвига карбонильной группы. Данное наблюдение возможно из-за того, что данная система является настолько лабильной, что выравнивает электронную плотность по всей молекуле, из-за чего особых изменений в ИК-спектре не наблюдается. В диапазоне валентных колебаний металлоорганических соединений у лиганда наблюдается средняя полоса в  $555 \text{ см}^{-1}$ , интенсивность которой увеличивается в спектре комплексов в  $557 \text{ см}^{-1}$ . В ИК-спектре комплекса образуется полоса средней интенсивности в  $537 \text{ см}^{-1}$ , которая также относится к колебаниям связей в металлоорганических соединениях.

Структурный анализ органического комплекса серебра (I) на основе 1-(4-метилфенил)-5-фенилпент-1-ен-4-ин-3-она ( $\mathbf{K}_5$ ).

Данные УФ-спектра комплекса  $\mathbf{K}_5$  соотнесли с лигандом  $\mathbf{L}^5$  (табл. 8.). В УФ-спектре данного лиганда наблюдаются две полосы поглощения:  $\lambda_1 = 296$  нм и  $\lambda_2 = 355$  нм. Экспериментальные данные показывают для спектра комплекса bathochromic сдвиг первой и второй полосы поглощения. Первая полоса поглощения  $\lambda_1 = 306$  нм относится к  $\pi \rightarrow \pi^*$  электронному переходу сопряженной С=С связи. Полоса поглощения при 368 нм характеризует  $n \rightarrow \pi^*$  электронный переход С=О группы. По закону Бугера–Ламберта–Бера рассчитано значение молярного коэффициента поглощения  $\varepsilon_1 = 23980$  л\*моль<sup>-1</sup>\*см<sup>-1</sup>,  $\varepsilon_2 = 25000$  л\*моль<sup>-1</sup>\*см<sup>-1</sup>.

Табл. 8. Длины волн максимумов поглощения комплекса серебра  $\mathbf{K}_5$  и лиганда  $\mathbf{L}^5$ .

$\lambda (\mathbf{L}^5)$ , нм	$\lambda (\mathbf{K}_5)$ , нм	$\Delta\lambda$ , нм
296	306	10
355	368	13

В ИК-спектре данного комплекса серебра относительно спектра лиганда (приложение А, рис. А5.) наблюдается смещение полосы средней интенсивности в области  $1659$  см<sup>-1</sup> до  $1653$  см<sup>-1</sup>, которая относится к валентным колебаниям С=О группы. В спектре комплекса происходит смещение полосы  $2213$  см<sup>-1</sup> у исходного соединения до  $2219$  см<sup>-1</sup>, относящейся к колебаниям тройной связи. В диапазоне колебания связей металлоорганических соединений наблюдаются незначительные изменения.

Структурный анализ органического комплекса серебра (I) на основе 1-(3-бромфенил)-5-фенилпент-1-ен-4-ин-3-она ( $\mathbf{K}_6$ ).

Данные УФ-спектра комплекса  $\mathbf{K}_6$  соотнесли с лигандом  $\mathbf{L}^6$  (табл. 9.). В УФ-спектре данного лиганда наблюдаются две полосы поглощения:  $\lambda_1 = 303$  нм и  $\lambda_2 = 349$  нм. Экспериментальные данные для спектра комплекса показывают появление новой полосы поглощения при 321 нм. Данная

полоса поглощения относится к  $\pi \rightarrow \pi^*$  и  $n \rightarrow \pi^*$  электронному переходу двойной связи и С=О группы. По закону Бугера–Ламберта–Бера рассчитано значение молярного коэффициента поглощения  $\varepsilon = 23110 \text{ л*моль}^{-1}\text{*см}^{-1}$ .

Табл. 9. Длины волн максимумов поглощения комплекса серебра **K<sub>6</sub>** и лиганда **L<sup>6</sup>**.

$\lambda (\mathbf{L}^6)$ , нм	$\lambda (\mathbf{K}_6)$ , нм	$\Delta\lambda$ , нм
303	321	–
349		–

В ИК-спектре данного комплекса серебра относительно спектра лиганда (приложение А, рис. А6.) наблюдается увеличение интенсивности полос в области  $2213 \text{ см}^{-1}$ , характеризующая колебания тройной связи,  $1628 \text{ см}^{-1}$ ,  $1611 \text{ см}^{-1}$ , которые относятся к валентным колебаниям С=О группы. В диапазоне, характерном для металлоорганических соединений наблюдаются смещение сильной полосы  $558 \text{ см}^{-1}$  в спектре лиганда до  $554 \text{ см}^{-1}$  слабой интенсивности.

Структурный анализ органического комплекса серебра (I) на основе 1,5-дифенилпент-2-ен-4-ин-1-она (**K<sub>7</sub>**).

Данные УФ-спектра комплекса **K<sub>7</sub>** соотнесли с лигандом **L<sup>7</sup>** (табл. 10.). В УФ-спектре данного лиганда наблюдаются две полосы поглощения:  $\lambda_1 = 279 \text{ нм}$  и  $\lambda_2 = 358 \text{ нм}$ . Экспериментальные данные показывают для спектра комплекса батохромный сдвиг первой и второй полосы поглощения. Полоса поглощения  $\lambda_1 = 305 \text{ нм}$  относится к  $\pi \rightarrow \pi^*$  электронному переходу сопряженной С=С связи. Вторая полоса поглощения при  $361 \text{ нм}$  характеризует  $n \rightarrow \pi^*$  электронный переход карбонильной группы. По закону Бугера–Ламберта–Бера рассчитано значение молярного коэффициента поглощения  $\varepsilon_1 = 16520 \text{ л*моль}^{-1}\text{*см}^{-1}$ ,  $\varepsilon_2 = 25780 \text{ л*моль}^{-1}\text{*см}^{-1}$ .

Табл. 10. Длины волн максимумов поглощения комплекса серебра **K<sub>7</sub>** и лиганда **L<sup>7</sup>**.

$\lambda$ ( <b>L<sup>7</sup></b> ), нм	$\lambda$ ( <b>K<sub>7</sub></b> ), нм	$\Delta\lambda$ , нм
279	305	26
358	361	3

В ИК-спектре комплекса **K<sub>7</sub>** относительно спектра лиганда **L<sup>7</sup>** (приложение А, рис. А7.) наблюдается смещение пика в области  $1653\text{ см}^{-1}$  на полосу в  $1656\text{ см}^{-1}$ , который относится к валентным колебаниям карбонильной группы. В диапазоне, характерном для металлоорганических соединений наблюдаются незначительные изменения.

Структурный анализ органического комплекса серебра (I) на основе 5-(4-метилфенил)-1-фенилпент-2-ен-4-ин-1-она (**K<sub>8</sub>**).

Данные УФ-спектра комплекса **K<sub>8</sub>** соотнесли с лигандом **L<sup>8</sup>** (табл. 11.). В УФ-спектре данного лиганда наблюдаются две полосы поглощения:  $\lambda_1 = 315\text{ нм}$  и  $\lambda_2 = 370\text{ нм}$ . Экспериментальные данные показывают для спектра комплекса гипсохромный сдвиг первой и второй полосы поглощения. Полоса поглощения  $\lambda_1 = 285\text{ нм}$  относится к  $\pi \rightarrow \pi^*$  электронному переходу сопряженной C=C связи. Вторая полоса поглощения при  $343\text{ нм}$  характеризует  $n \rightarrow \pi^*$  электронный переход C=O группы. По закону Бугера–Ламберта–Бера рассчитано значение молярного коэффициента поглощения  $\varepsilon_1 = 28950\text{ л*моль}^{-1}\text{*см}^{-1}$ ,  $\varepsilon_2 = 32300\text{ л*моль}^{-1}\text{*см}^{-1}$ .

Табл. 11. Длины волн максимумов поглощения комплекса серебра **K<sub>8</sub>** и лиганда **L<sup>8</sup>**.

$\lambda$ ( <b>L<sup>8</sup></b> ), нм	$\lambda$ ( <b>K<sub>8</sub></b> ), нм	$\Delta\lambda$ , нм
315	285	26
370	343	3

В ИК-спектре комплекса серебра относительно спектра лиганда (приложение А, рис. А8.) не видно сдвига карбонильной группы. Данная сопряженная система выравнивает электронную плотность по всей молекуле, поэтому изменения в ИК-спектре сглаживаются за счет ее перераспределения. В диапазоне, характерном для металлоорганических соединений в спектре комплекса наблюдается образование сильной полосы в  $556\text{ см}^{-1}$ .

Структурный анализ органического комплекса серебра (I) на основе 5-(4-бромфенил)-1-фенилпент-2-ен-4-ин-1-она (**K<sub>9</sub>**).

Данные УФ-спектра комплекса **K<sub>9</sub>** соотнесли с лигандом **L<sup>9</sup>** (табл. 12.). В УФ-спектре данного лиганда наблюдаются две полосы поглощения:  $\lambda_1 = 298\text{ нм}$  и  $\lambda_2 = 361\text{ нм}$ . Экспериментальные данные показывают для спектра комплекса гипсохромный сдвиг первой полосы поглощения и батохромный сдвиг второй полосы. Полоса поглощения  $\lambda_1 = 279\text{ нм}$  относится к  $\pi \rightarrow \pi^*$  электронному переходу сопряженной C=C связи. Вторая полоса поглощения при  $364\text{ нм}$  характеризует  $n \rightarrow \pi^*$  электронный переход карбонильной группы. По закону Бугера–Ламберта–Бера рассчитано значение молярного коэффициента поглощения  $\epsilon_1 = 28370\text{ л*моль}^{-1}\text{*см}^{-1}$ ,  $\epsilon_2 = 30860\text{ л*моль}^{-1}\text{*см}^{-1}$ .

Табл. 12. Длины волн максимумов поглощения комплекса серебра **K<sub>9</sub>** и лиганда **L<sup>9</sup>**.

$\lambda$ ( <b>L<sup>9</sup></b> ), нм	$\lambda$ ( <b>K<sub>9</sub></b> ), нм	$\Delta\lambda$ , нм
298	279	19
361	364	3

При сравнении ИК-спектров лиганда и комплекса серебра (приложение А, рис. А9.) наблюдается смещение слабой полосы в области  $2092\text{ см}^{-1}$  до  $2099\text{ см}^{-1}$ , которые могут быть отнесены к валентным колебаниям ацетиленовой связи. Смещение карбонильной группы не

наблюдается, возможно, из-за того, что сопряженная система выравнивает электронную плотность по всей молекуле, поэтому ИК-спектр особых изменений не имеет. В диапазоне, характерном для металлоорганических соединений в спектре комплекса наблюдается незначительные изменения.

Структурный анализ органического комплекса серебра (I) на основе 1-(4-хлорфенил)-5-(4-метилфенил)пент-2-ен-4-ин-1-она (**K<sub>10</sub>**).

Данные УФ-спектра комплекса **K<sub>10</sub>** соотнесли с лигандом **L<sup>10</sup>** (табл. 13.). В УФ-спектре данного лиганда наблюдаются две полосы поглощения:  $\lambda_1 = 311$  нм и  $\lambda_2 = 370$  нм. Экспериментальные данные показывают для спектра комплекса гипсохромный сдвиг первой и второй полосы поглощения. Полоса поглощения  $\lambda_1 = 284$  нм относится к  $\pi \rightarrow \pi^*$  электронному переходу сопряженной C=C связи. Вторая полоса поглощения при 352 нм характеризует  $n \rightarrow \pi^*$  электронный переход C=O группы. По закону Бугера–Ламберта –Бера рассчитано значение молярного коэффициента поглощения  $\epsilon_1 = 29740$  л\*моль<sup>-1</sup>\*см<sup>-1</sup>,  $\epsilon_2 = 33040$  л\*моль<sup>-1</sup>\*см<sup>-1</sup>.

Табл. 13. Длины волн максимумов поглощения комплекса серебра **K<sub>10</sub>** и лиганда **L<sup>10</sup>**.

$\lambda$ ( <b>L<sup>10</sup></b> ), нм	$\lambda$ ( <b>K<sub>10</sub></b> ), нм	$\Delta\lambda$ , нм
311	284	27
370	352	18

При сравнении спектров **L<sub>10</sub>** и **K<sub>10</sub>** (приложение А, рис. А10.) не видно сдвига карбонильной группы. Данное наблюдение возможно, так как система является настолько лабильной, что выравнивает электронную плотность по всей молекуле, из-за чего особых изменений в ИК-спектре не наблюдается. В диапазоне металлоорганических соединений наблюдается у лиганда средняя полоса в 556 см<sup>-1</sup>, которая смещается в спектре комплекса в 559 см<sup>-1</sup>,

увеличивая при этом интенсивность пика. Наблюдается образование новой средней полосы в  $534 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре комплекса.

### 3.2. Электрохимическое исследование комплексов серебра

С использованием электрохимического метода была осуществлена поляризация платинового рабочего электрода в этанольных растворах полученных комплексов и в спиртовом растворе нитрата серебра концентрацией  $10^{-4}$  моль/л в катодную сторону относительно равновесного потенциала.

В результате были получены вольт-амперные характеристики (зависимость ток-потенциал) восстановления анализируемых веществ (приложение Б).

При осуществлении поляризации по достижении потенциала восстановления серебра наблюдался перегиб на кривой в координатах ток-потенциал. Общий характер кривых одинаков для соли серебра и для комплексов металла. Однако, потенциал восстановления ионов серебра в представленных комплексах сдвигался в катодную сторону по сравнению с потенциалом восстановления нитрата серебра. Разница составляет от 13 до 338 мВ в зависимости от конкретного комплекса. Стоит отметить уменьшение наклона катодной ветви для исследуемых комплексов при одновременном увеличении разницы в потенциале восстановления комплекса серебра по отношению к соли серебра. Одновременно с этим значения токов в области потенциала восстановления находятся примерно на одном уровне для большинства комплексов и для нитрата серебра. Это говорит о том, что концентрация ионов серебра в комплексах соответствует расчётной  $10^{-4}$  моль/л, подтверждая координационное число 2 (структура лиганд-серебро-лиганд), т.е. образование димера.

Значение потенциала определялось по точке пересечения двух прямых, полученных экстраполяцией линейных участков графиков вблизи перегиба катодной ветви около потенциала восстановления.

В результате рассчитали следующие потенциалы восстановления синтезированных координационных соединений, указанные в табл. 14. Потенциал восстановления катиона серебра из соли составил -0,273 В. Потенциалы восстановления комплексов сравнили с потенциалом восстановления катиона серебра.

Табл. 14. Потенциалы восстановления и константы устойчивости комплексов серебра на основе винилацетиленовых кетонов.

Комплекс	$E_{\text{восст}}, \text{В}$	$\Delta E, \text{В}$	$\lg k_{\text{уст}}$	Комплекс	$E_{\text{восст}}, \text{В}$	$\Delta E, \text{В}$	$\lg k_{\text{уст}}$
K <sub>1</sub>	-0,464	0,191	7,24	K <sub>6</sub>	-0,300	0,027	4,46
K <sub>2</sub>	-0,592	0,319	9,41	K <sub>7</sub>	-0,611	0,338	9,73
K <sub>3</sub>	-0,546	0,273	8,63	K <sub>8</sub>	-0,346	0,073	5,24
K <sub>4</sub>	-0,327	0,054	4,92	K <sub>9</sub>	-0,606	0,333	9,64
K <sub>5</sub>	-0,286	0,013	4,22	K <sub>10</sub>	-0,566	0,293	8,97

Расчет констант устойчивости комплексов серебра проводился с помощью уравнению Нернста:

$$\Delta E = E_{\text{Ag}^+} - E_{\text{компл}} = \frac{RT}{Fn} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}, \quad (2)$$

где  $\Delta E$  – изменение потенциала восстановления;

$R$  – универсальная газовая постоянная;

$T$  – абсолютная температура;

$F$  – постоянная Фарадея;

$n$  – число электронов, участвующих в процессе;

$a_{\text{Ox}}$  и  $a_{\text{Red}}$  – активности окисленной и восстановленной формы вещества, участвующий в реакции.

Логарифм константы устойчивости является логарифмом концентрации восстановленного вещества:

$$\lg k_{уст} = \lg a_{Red} \quad (3)$$

В результате приведенных уравнений были рассчитаны константы устойчивости комплексных соединений.

Чтобы определить влияние заместителей на потенциал восстановления комплексных соединений, была построена зависимость потенциал восстановления – константа Гаммета (рис. 11.) на примере незамещенного 1,5-дифенилпент-1-ен-4-ин-3-она и ряда его замещенных продуктов.

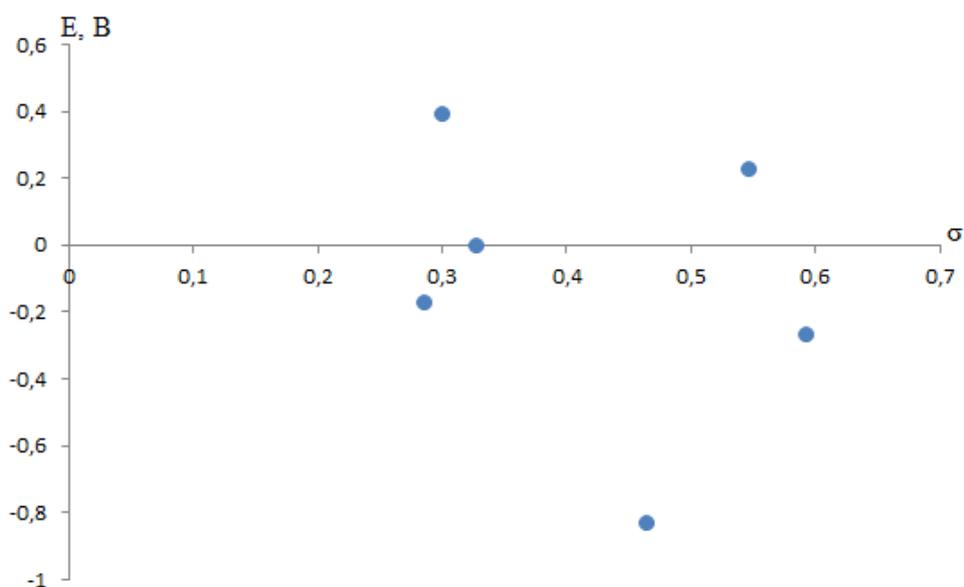


Рис. 11. Влияние заместителей на потенциал восстановления комплексов серебра на основе ВАК-3 и его производных.

Известно, что константы Гаммета характеризуют общее влияние заместителя, то есть сумму индуктивного и мезомерного эффектов, при этом они не учитывают стерический эффект и другие специфические взаимодействия. Если физико-химические свойства зависят только от

заместителей, которые, в свою очередь, изменяют электронную плотность на реакционном центре, то зависимость является линейной.

В данном случае корреляции результатов не наблюдается. Предположительно, это связано с тем, что координирование иона серебра влияет на распределение зарядов в молекуле лиганда. Данное наблюдение доказывает, что ион металла связывается с молекулой лиганда дативной связью.

### **3.3. Квантово-химические исследования**

Как было сказано ранее, строение комплексов серебра зависит от координирования лиганд к центральному атому. Ион серебра может связываться с молекулой винилацетиленовых кетонов по двойной, тройной связи (может связываться с  $\pi$ -системой кратных связей) или карбонильной группе, обладающей неподеленной парой электронов. Вследствие этого, были построены следующие возможные структуры комплексов серебра на основе винилацетиленовых карбонильных соединений (рис. 12.).

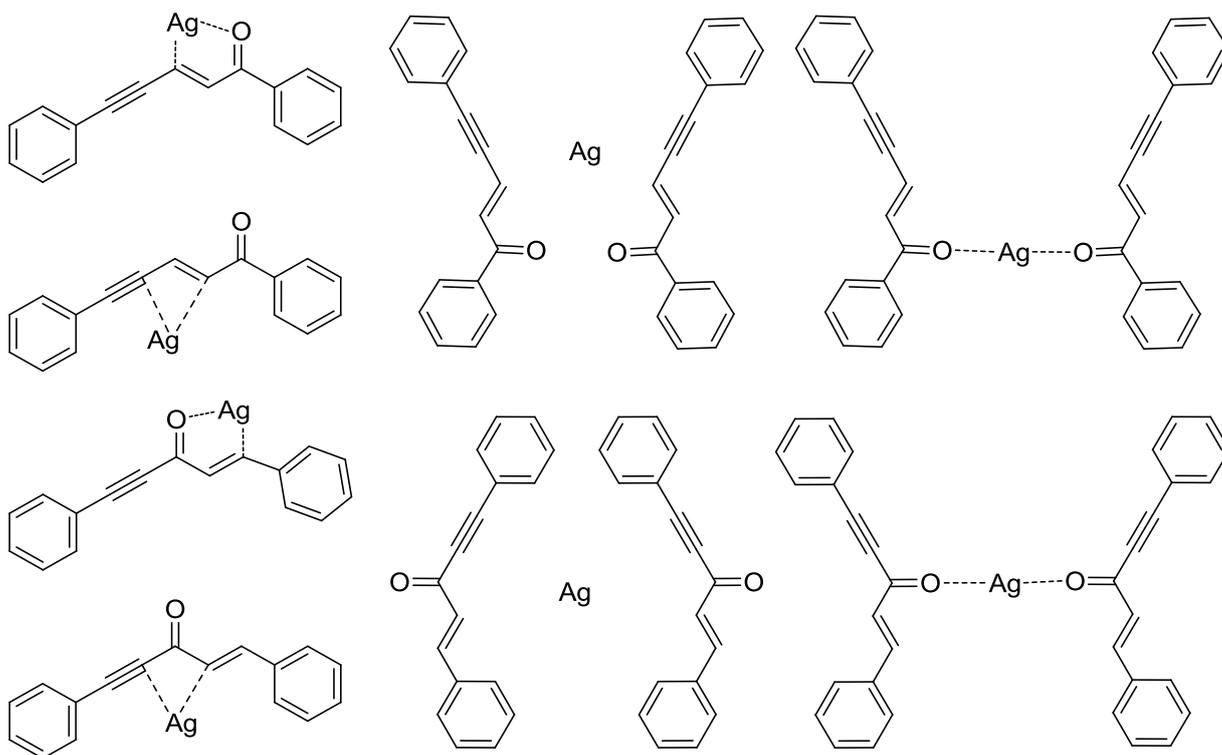


Рис. 12. Возможные структуры комплексов серебра на основе  
 винилацетиленовых кетонов.

Представленные выше структуры оптимизировали методом B3LYP/LanL2DZ. В результате расчетов было установлено, что теоретически возможно лишь существование комплексов серебра, изображенных на рис. 13.

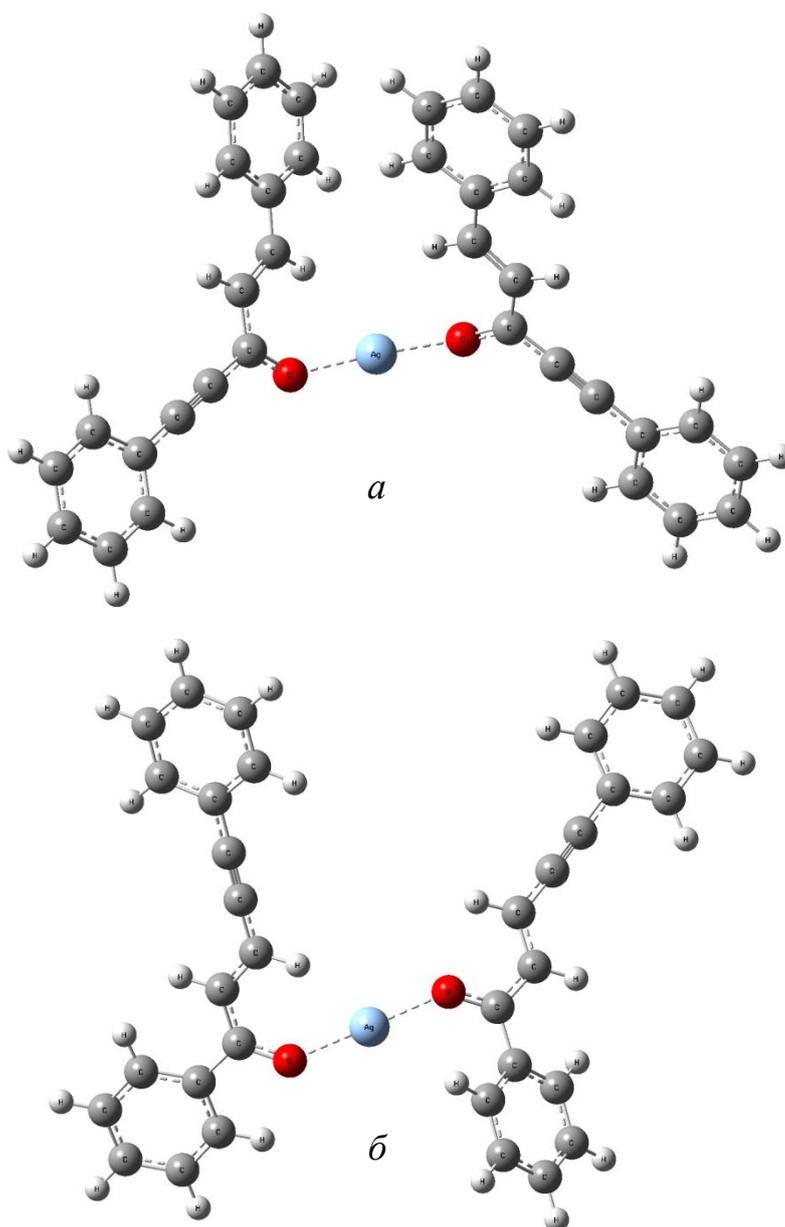


Рис. 13. Оптимизированные молекулы полученных комплексов серебра на основе а) ВАК-3; б) ВАК-1.

Для подтверждения возможности протекания процессов образования приведенных структур был произведен расчет изменения энергии Гиббса в ходе реакции. В таблице 15 представлены термические характеристики соединений, полученные в результате расчета колебаний системы методом B3LYP/LanL2DZ.

Табл. 15. Термодинамические характеристики оптимизированных структур комплексов серебра.

Структура	$\varepsilon_0 + G_{корр}$ , Хартри*
Ag	-145,775946
ВАК-3	-729.862242
ВАК-1	-729.864589
<i>a</i>	-1605.561730
<i>б</i>	-1605.567725

\* 1 Хартри = 627,5 ккал/моль (или 2625,5 кДж/моль)

С помощью приведенного уравнения (1) было получены значения изменения энергии Гиббса:

$$\Delta G_a = -0,061300 \text{ Eh} = -160,943 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G_b = -0,062601 \text{ Eh} = -164,359 \text{ кДж/моль}$$

По полученным данным видно, что процесс комплексообразования является термодинамически возможным.

Данные молекулы были оптимизированы с учетом растворителя на молекулярном и континуальном уровне. По ходу оптимизации можно сделать вывод, что винулацетиленовый кетон образует в растворе ассоциаты по карбонильной связи. Координирование СО-группы ионом серебра конкурирует с процессом связывания с молекулой растворителя. Показано, что для системы с ВАК-3 (приложение В, рис. В1.) преимущественным процессом является координирование ионом серебра двух молекул винулацетиленового кетона, когда как для системы с ВАК-1 (приложение В, рис. В2.) более энергетически выгодным оказывается координация двух различных лигандов, одним из которых является вышеупомянутый кетон, а вторым – молекула растворителя.

### 3.4. Оценка предлагаемой биологической активности комплексов серебра

С помощью программы PASSonline предложена возможная биологическая активность полученных комплексов серебра (табл. 16.).

Табл. 16. Оценка предлагаемой биологической активности комплексов серебра.

Комплекс	Биологическая активность	Вероятность проявления, %
<b>K<sub>1</sub></b>	Ингибитор НАДФН-оксидазы	0,730
	Ингибитор убихинол-цитохром-с-редуктазы	0,678
<b>K<sub>2</sub></b>	Ингибитор ферулоил-эстеразы	0,888
	Ветрогонное средство	0,835
	Ингибитор янус-киназы <sup>2</sup>	0,804
	Ингибитор убихинол-цитохром-с-редуктазы	0,792
	Агонист целостности мембраны	0,766
	Противоэксземное средство	0,706
<b>K<sub>3</sub></b>	Агонист целостности мембраны	0,807
	Субстрат CYP2J	0,775
	Ингибитор ферулоил-эстеразы	0,773
	Ингибитор убихинол-цитохром-с-редуктазы	0,766
	Лечение тревожных расстройств	0,712
<b>K<sub>4</sub></b>	Ингибитор ферулоил-эстеразы	0,892
	Ингибитор убихинол-цитохром-с-редуктазы	0,787
	Агонист целостности мембраны	0,772
	Субстрат CYP2J	0,768
	Противоэксземное средство	0,767
	Ингибитор янус-киназы <sup>2</sup>	0,748
	Ветрогонное средство	0,722
<b>K<sub>5</sub></b>	Ингибитор ферулоил-эстеразы	0,839
	Противоэксземное средство	0,797
	Ингибитор убихинол-цитохром-с-редуктазы	0,785
	Субстрат CYP2J	0,773

Продолжение табл. 16.

<b>К<sub>6</sub></b>	Ингибитор ферулоил-эстеразы	0,939
	Ингибитор транс-ретинил-пальмитат гидролазы	0,726
<b>К<sub>7</sub></b>	Агонист апоптоза	0,892
	Антипсориазное средство	0,858
	Антагонист никотинового $\alpha 2\beta 2$ рецептора	0,759
	Дерматологическое средство	0,755
	Субстрат СУР2J	0,750
	Ингибитор ферулоил-эстеразы	0,718
<b>К<sub>8</sub></b>	Агонист апоптоза	0,854
	Антипсориазное средство	0,817
	Противоэкземное средство	0,781
	Субстрат СУР2J	0,752
<b>К<sub>9</sub></b>	Ингибитор ферулоил-эстеразы	0,858
	Агонист апоптоза	0,828
	Антипсориазное средство	0,801
<b>К<sub>10</sub></b>	Антипсориазное средство	0,768
	Агонист апоптоза	0,760
	Субстрат СУР2J	0,760

Полученные комплексы серебра обладают схожей биологической активностью.

Важной особенностью данных координационных соединений является их возможная эффективность против опухолевых заболеваний. Комплексные соединения могут использоваться как лекарственных средства, направленные на лечение сердечно-сосудистых, аутоиммунных и вирусных заболеваний. Также комплексные соединения серебра являются эффективными препаратами против кожных заболеваний, таких как псориаз и экзема. Комплексы серебра на основе винилацетиленовых кетонов могут использоваться для нормализации работы желудочно-кишечного тракта.

## Заключение

В результате проделанной работы были синтезированы 10 комплексных соединений серебра на основе винилацетиленовых кетонов.

По данным спектров ультрафиолетовой и инфракрасной спектроскопии лигандов и соответствующих комплексов было доказано образование координационных соединений серебра.

По результатам электрохимических исследований были получены значения потенциалов восстановления комплексов, отличных от потенциала восстановления соли  $\text{AgNO}_3$ . По значениям потенциалов вычислены константы устойчивости полученных комплексных соединений.

В программе Gaussian были смоделированы и оптимизированы структуры возможных комплексов металлов. Квантово-химическим методом был проведен расчет изменения энергии Гиббса в ходе реакции комплексообразования. По полученным данным процесс оказался термодинамически возможным. По данным оптимизации молекул комплексов с учетом растворителя можно прийти к заключению, что для системы с (*E*)-1-фенил-5-фенилпент-1-ен-4-ин-3-оном преимущественным процессом является координирование ионом серебра двух молекул винилацетиленового кетона, когда как для системы с (*E*)-1-фенил-5-фенилпент-2-ен-4-ин-1-оном более энергетически выгодным оказывается образование ассоциата с координацией двух различных лигандов, одним из которых является вышеупомянутый кетон, а вторым – молекула растворителя.

## Список литературы

- 1) К. Эльшенбройх. Металлорганическая химия / К. Эльшенбройх; пер. с нем. – 2-е изд. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. – 746 с.
- 2) J. McCleverty. *Comprehensive coordination chemistry II* / J. McCleverty, T. Meyer. – Canada: Elsevier. – 2003. – P. 806.
- 3) Берсукер И.Б., Электронное строение и свойства координационных соединений. Введение в теорию / Берсукер И.Б. – Изд. 2-е, пер. и доп. Л., «Химия», 1976. – 352 с.
- 4) Кукушкин Ю.Н. Лиганды координационных соединений / Кукушкин Ю.Н. – Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1981. – 73 с.
- 5) Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений: Учеб. пособие для студентов хим. и хим.-технол. спец. вузов / Кукушкин Ю.Н. – М.: Высш. шк., 1985. – 455 с.
- 6) N. Salvi. On the Dewar–Chatt–Duncanson Model for Catalytic Gold (I) Complexes / N. Salvi, L. Belpassi, F. Tarantelli // *Chem. Eur. J.* – 2010. – 16. – P. 7231 – 7240.
- 7) J. Burgess. Is the silver–alkene interaction a useful new supramolecular synthon? / J. Burgess, P.J. Steel // *Coordination Chemistry Reviews.* – 2011. – 255. – P. 2094 – 2103.
- 8) Anton Skriba. Silver(I) and gold(I) complexes of diethylmalonate / Anton Skriba, Lucie Jasikova, Jana Roithova // *International Journal of Mass Spectrometry.* – 2012. – 330-332. – P. 226 – 232.
- 9) Кукушкин Ю.Н. Реакционная способность координационных соединений / Кукушкин Ю.Н. – Л.: Химия, 1987. – 288 с.
- 10) Кукушкин Ю.Н. Коорд. Химия / Кукушкин Ю.Н. – Т. 8, № 2/ – 1982. – С. 201.
- 11) В. Гутман. Химия координационных соединений в неводных растворах / В. Гутман; пер. с англ. Бидзили В.А., под ред. Яцимирского К.Б. – М.: Мир, 1971. – 220 с.

- 12) Бек М. Исследование комплексообразования новейшими методами: Пер. с англ. / Бек М., Надьпал И. – М.: Мир, 1989. – 413 с.
- 13) Костромина Н.А. Химия координационных соединений: Учеб. пособие для хим. фак. ун-тов и хим.-технол. спец. вузов / Под ред. Н.А. Костроминой / Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А. – М. Высш. шк., 1990. – 432 с.
- 14) Скопенко В.В. Координационная химия: учеб. пособие / В.В. Скопенко, А.Ю. Цивадзе, Л.И. Савранский, А.Д. Гарновский. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 487 с.
- 15) Гэрбэлэу Н.В. Темплатный синтез макроциклических соединений / Гэрбэлэу Н.В., Арион В.Б. – Кишинев: Штиинца, 1990. – 328 с.
- 16) Hipp C. J. Synthesis of metal complexes with macrocyclic ligands having prescribed patterns of unsaturation. Oxidative dehydrogenarings / Hipp C. J., Lindoy L.F., Busch D. H. // Ibid. - 1972. - 11, №9. - P. 1988 – 1994.
- 17) Kogel W. Ozonolyse von dibenzo 18-krone-6: einfache syntheses eines 18 – gliedrigen tetralacton / Kogel W., Schroder G. // Tetrahedron Lett. – 1978. – №7. – P.623 – 624.
- 18) Джонатан В. Стив. Супрамолекулярная химия. Пер. с англ.: в 2 т./ Джонатан В. Стив, Джерри Л. Этвуд. – М.: ИКЦ «Академкнига», Т. 2. – 2007. – 416 с.
- 19) Hammershoi A. Macrotricyclic hexaamine cage complexes of cobalt (III): synthesis, characterization, and properties / Hammershoi A., Sargeson A. M. // Inorg. Chem. – 1983. – 22, N 24. – P. 3554 – 3561.
- 20) Киселев Ю.М. Химия координационных соединений: учебное пособие для вузов / Ю.М. Киселев, Н.А. Добрынина. – М.: Академия, 2007. – 352 с.
- 21) Басоло Ф. Химия координационных соединений / Ф. Басоло, Р. Джонсон; пер. с англ. Е. К. Астаховой, под ред. К.В. Астахова – М.: Мир, 1966. – 196 с.

- 22) Яцимирский К.Б. Комплексоны и макроциклы, сходство и различия / Яцимирский К.Б. // Журнал неорганической химии – 1983. – №12. – с. 2995 – 3002.
- 23) Янсон Э.Ю. Комплексные соединения / Янсон Э.Ю. – М.: Высш. шк., 1986. – 174 с.
- 24) Несмеянов А.Н. Начала органической химии. В 2-х томах / Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. – 2-е изд., пер. – М.: «Химия», 1974. – Т. 1. – 624 с.
- 25) Крешков А.П. Основы аналитической химии. Кн. 2. / Крешков А.П. – М.: Изд. «Химия», 1971. – 456 с.
- 26) Яцимирский К.Б. Синтез макроциклических соединений / Яцимирский К.Б., Кольчинский А.Г., Павлищук В.В., Таланова Г.Г. – Киев: Наук. Думка, 1987. – 280 с.
- 27) Пат. 2342993 NL, МПК В 01 J 23/50, В 01 J 23/58, В 01 J 23/63, В 01 J 23/656, В 01 J 23/68, В 01 J 35/02, В 01 J 35/10, В 01 J 37/02, С 07 D 301/00, С 07 D 301/10. Катализаторы, содержащие серебро, получение таких катализаторов и их применение / Матуш Марек, Ричард Майкл Алан, Локмейер Джон Роберт, Бос Алауисиус Николас Рене, Рекерс Доминикус Мария, Рейналда Доналд, Йетс Рэндалл Клейтон; заявитель и патентообладатель Шелл Интернешнл Рисерч Маатсхаппий Б. В. – № 2005138025/04; заявл. 05.05.2004; опубл. 10.09.2009. – 19 с.
- 28) Пат. 2340607 US, МПК С 07 D 301/10, В 01 J 23/68, В 01 J 21/04, В 01 J 37/02. Модифицированные носители из оксида алюминия и катализаторы на основе серебра для получения алкиленоксидов / Торстейнсон Эрлинд М.; заявитель и патентообладатель Дау Текнолоджи Инвестментс ЛЛС. – № 2006109013/04; заявл. 02.06.2004; опубл. 27.07.2006. – 27 с.

- 29) A.B.G. Lansdown. A review of the use of silver in wound care: facts and fallacies / A.B.G. Lansdown, Br. J. Nurs // British Journal of Nursing. – 2004. – №13. – p. 6 – 19.
- 30) Simon Silver. Bacterial silver resistance: molecular biology and uses and misuses of silver compounds / Simon Silver // FEMS Microbiol. – 2003. – Rev. 27. – p.341.
- 31) Aysegul Kascatan-Nebioglu. *N*-Heterocyclic carbene–silver complexes: A new class of antibiotics / Aysegul Kascatan-Nebioglu, Matthew J. Panzner, Claire A. Tessier, Carolyn L. Cannon, Wiley J. Youngs // Coordination Chemistry Reviews. – 2007. – № 251. – p. 884 – 895.
- 32) A.B.G. Lansdown. Silver. I: Its antibacterial properties and mechanism of action / A.B.G. Lansdown // J. Wound Care. – 2002. – № 11. – p. 125 – 130.
- 33) Graham. The role of silver in wound healing / Graham, Caroline // Br. J. Nurs. – 2005. – № 14. – p. 22 – 28.
- 34) Muhammad Altaf. Synthesis, crystal structures, antimicrobial, antifungal and antituberculosis activities of mixed ligand silver(I) complexes / Muhammad Altaf, Helen Stoeckli-Evans, Alexandre Cuin, Daisy Nakamura Sato, Fernando Rogйrio Pavan, Clarice Queico Fujimura Leite, Saeed Ahmad, Mohammed Bouakka, Mostafa Mimouni, Fatima Zahra Khardli, Taibi Ben Hadda // Polyhedron. – 2013. – № 62. – p. 138 – 147.
- 35) Глинкина Ф.Б. Химич комплексных соединений. Учеб. пособие для пед. ин-тов. / Глинкина Ф.Б., Ключников Н.Г. – М.: «Просвещение», 1967. – 166 с.
- 36) Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии / Свердлова О.В. – Л.: Химия, 1985. – 248 с.
- 37) Tapastaru Samanta. Silver(I), Gold(I) and Gold(III)-*N*-Heterocyclic carbene complexes of naphthyl substituted annelated ligand: Synthesis, structure and cytotoxicity / Tapastaru Samanta, Rudra Narayan Munda, Gourisankar Roymahapatra, Abhishek Nandy, Krishna Das Saha, Salem

- S. Al-Deyab, Joydev Dinda // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2015. –791. – p. 183 – 191.
- 38) Столяров К.П. Химический анализ в ультрафиолетовых лучах / Столяров К.П. – Л.: Химия. – 1965. – 176 с.
- 39) Fabio Marchetti. Recent advances in acylpyrazolone metal complexes and their potential applications / Fabio Marchetti, Riccardo Pettinari, Claudio Pettinari // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2015. – p. 65.
- 40) A.A. Titov. Complexes of Trinuclear Macrocyclic Copper(I) and Silver(I) 3,5-Bis(Trifluoromethyl)Pyrazolates with Ketones / A.A. Titov, O.A. Filippov, A.N. Bilyachenko, A.F. Smol'yakov, F.M. Dolgushin, V.K. Belsky, I.A. Godovikov, L.M. Epstein, E.S. Shubina // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2012. – p. 9.
- 41) Преч. Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер.; пер. с англ. – М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 438 с.
- 42) Muhammad Mujahid. Spectroscopic studies, DFT calculations, and cytotoxic activity of novel silver(I) complexes of hydroxy ortho-substituted-nitro-2 H-chromen-2-one ligands and a phenanthroline adduct / Muhammad Mujahid, Agnieszka Foltyn-Arfa Kia, Brian Duff, Denise A. Egan, Michael Devereux, Siobh'an McClean, Maureen Walsh, Natasha Trendafilova, Ivelina Georgieva, Bernadette S. Creaven // *Journal of Inorganic Biochemistry*. – 2015. – p. 51.
- 43) Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия: основы, техника, аналитическое применение / Смит А.; пер. с англ. Б.Н. Тарасевича, под ред. А.А. Мальцева. – М.: Мир, 1982– 328 с.
- 44) Казицына Л. А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. Учеб. пособие для вузов. / Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. – М.: «Высш. школа», 1971. – 264 с.

- 45) Бёккер Ю. Спектроскопия / Бёккер Ю.; пер. с нем. Л.Н. Казанцевой, под ред. А.А. Пупышева, М. В. Поляковой. – М.: Техносфера, 2009. – 528 с.
- 46) Mohammed Z. Ghdayeb. Synthesis, characterization and crystal structures of silver(I)- and gold(I)-N-heterocyclic carbene complexes having benzimidazol-2-ylidene ligands / Mohammed Z. Ghdayeb, Rosenani A. Haque, Srinivasa Budagumpi // Journal of Organometallic Chemistry. – 2014. – 757. – p. 42 – 50.
- 47) Maeve Sullivan. Isolation and characterisation of silver(I) complexes of substituted coumarin-4-carboxylates which are effective against *Pseudomonas aeruginosa* biofilms / Maeve Sullivan, Agnieszka Folytn-Arfa Kia, Mark Long, Maureen Walsh, Kevin Kavanagh, Siobhan McClean, Bernadette S. Creaven // Polyhedron. – 2014. – № 64. – p. 549 – 559.
- 48) Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Беллами Л.; пер. с англ. В.М. Акимова, Ю.А. Пентина, под ред. Ю.А. Пентина. – М.: издательство иностранной литературы, 1963. – 589 с.
- 49) N.V. Loginova. Silver(I) interaction and complexation with sterically hindered sulfur-containing diphenol derivatives / N.V. Loginova, A.A. Chernyavskaya, G.I. Polozov, T.V. Koval'chuk, E.V. Bondarenko, N.P. Osipovich, A.A. Sheryakov, O.I. Shadyro // Polyhedron. – 2005. – № 24. – p. 611–618.
- 50) Преч. Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер.; пер. с англ. – М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 438 с
- 51) К. Nakamoto. IR Spektry i Spektry KR Neorganicheskikh i Koordinatsionnykh Soedinenii / К. Nakamoto. – М.: Mir, 1991. – p. 505.
- 52) Ф. Россотти. Определение констант устойчивости и других / Ф. Россотти, Х. Россотти; пер. с англ. И.Н. Марова, Л.Н. Казанского, под ред. Д. И. Рябчикова. – М.: Мир, 1965. – 564 с.

- 53) Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 ч. Ч. 2. Физико-химические методы анализа: Учеб. для химико-технол. спец. вузов / В.П. Васильев. – М.: Высш. шк., 1989. – 384 с.
- 54) N.V. Loginova. Redox-active metal complexes of sterically hindered phenolic ligands: antibacterial activity and reduction of cytochrome *c*. Part IV. Silver(I) complexes with hydrazone and thiosemicarbazone derivatives of 4,6-di-*tert*-butyl-2,3-dihydroxybenzaldehyde / N.V. Loginova, T.V. Koval'chuk, A.T. Gres, N.P. Osipovich, G.I. Polozov, Yu.S. Halauko, Y.V. Faletrov, H.I. Harbatsevich, A.V. Hlushko, I.I. Azarko, Yu.V. Bokshits // Polyhedron. – 2014. – p. 50.
- 55) Donald T. Sawyer. Electrochemical transformations of metals, metal compounds, and metal complexes: invariably (ligand/solvent)-centered / Donald T. Sawyer // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2003. – 194. – p. 53 – 67.
- 56) В.Ф. Кучеров. Природные полиацетиленовые соединения / В.Ф. Кучеров, М.В. Мавров, А.Р. Держинский. – М.: Наука, 1972. – 332 с.
- 57) Утехина Н.В. Свойства, реакционная способность и биологическая активность ацетиленовых и винилацетиленовых кетонов: дис. канд. хим. наук: 02.00.03 / Коршунов С.П. – Тольятти, 1987. – 137 с.
- 58) Шостаковский М.Ф. Синтез ненасыщенных кетонов тиофенового ряда / Шостаковский М.Ф., Нахманович А.С., Кнутов В.И., Клочкова Л.Г. // Химия гетероцикл. соед. – 1971. – № 10. – с. 1345 – 1347.
- 59) А.А. Голованов. Синтез 1,5-дизамещенных (*E*)-пент-2-ен-4-ин-1-онов / А.А. Голованов, Д.Р. Латыпова, В.В. Бекин, В.С. Писарева, А.В. Вологжанина, В.А. Докичев // Журнал органической химии. – 2013. – № 49. – 5 с.
- 60) В. В. Бекин. Оценка электрофильности 1,5-диарилпент-2-ен-4-ин-1-онов квантово-химическим методом / В. В. Бекин, В. С. Писарева, А. А. Голованов // Башкирский химический журнал. – 2012. – т. 19., № 1. – с. 130 – 134.

- 61) Бондарев Г.Н. Закономерности в реакциях присоединения к сопряженным ениновым кетонам. III. Реакции присоединения к пентен-1-ин-4-ону-3 / Бондарев Г.Н., Рыжов В.А., Челпанова Л.Ф., Петров А.А. // Журн. орган. химии. – 1967. – т. 3, № 5. – с. 816 – 820.
- 62) Стацюк В.Е. Нуклеофильное тиолирование диарилпропионов. Стереохимические и кинетические закономерности: дис. канд. наук. – Горький, 1982. – 115 с.
- 63) A.A. Golovanov. Nucleophilic Addition of Heterocyclic Amines to Conjugated Enyne Ketones / A.A. Golovanov, V.V. Bekin, I.S. Odin, A.Yu. Chertov, O.V. Grigor'eva, V.S. Pisareva // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2015. – т. 51, № 12. – p. 1688 – 1692.
- 64) Глущенко Н.Н. Фармацевтическая химия: Учебник для студ. сред. проф. учеб. заведений / Н.Н. Глущенко, Т.В. Плетенева, В.А. Попков; под ред. Т.В. Плетеневой. – М.: Изд. центр «Академия», 2004. – 384 с.
- 65) В.Г. Беликов. Фармацевтическая химия: Учеб. пособие. / В.Г. Беликов. – М.: «МЕДпресс-информ», 2008. – 613 с.
- 66) Логинова Н.В. Введение в фармацевтическую химию: Учеб. пособие / Н.В. Логинова, Г.И. Полозов. – Мн.: БГУ, 2003. – 250 с.
- 67) Алеева Г.Н. Роль вспомогательных веществ в обеспечении фармацевтических и терапевтических свойств лекарственных препаратов / Г.Н. Алеева, М.В. Журавлева, Р.Х. Хазьянова // Химико-фармацевтический журнал. – 2009. – т. 43, № 4. – 56 с.
- 68) Гусев Б.П. Реакции нуклеофильного присоединения в ряду замещенных диацетиленов. / Б.П. Гусев, Е.А. Эльперина, В.Ф. Кучеров // В сб.: Химия ацетилена. – М.: Наука, 1968. – с. 105 – 109.
- 69) Вязьмин С.Ю. Электронная спектроскопия органических соединений: Учеб. пособие / С.Ю. Вязьмин, Д.С. Рябухин, А.В. Васильев. – СПб.: СПбГЛТА, 2011. – 43 с.

- 70) Браун Д., Флойд А., М. Сейнзбери М. Спектроскопия органических веществ: пер. с англ. – М.: Мир, 1992. – 300 с.
- 71) Воробьева Р.П. Техника и интерпретация инфракрасных спектров поглощения органических молекул: Учеб.-метод. пособие для студ. / Р.П. Воробьева, О.В. Овчинников, М.А. Ефимова. – Воронеж.: Воронежский государственный университет, 2005. – 39 с.
- 72) Кравцов В. И. Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов / В. И. Кравцов. – СПб.: Химия, 1985 . – 208 с.
- 73) Gaussian 09, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Ki-*tao*, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Ya-*zyev*, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- 74) Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. / Б.Н. Тарасевич. – М.: МГУ им. Ломоносова, 2012. – 54 с.
- 75) А. Гордон. Путник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография. / А. Гордон, Р. Форд.; пер. с англ. Розенберг Е.Л., Коппель С.И. – М.: изд. «Мир», 1976. – 541 с.

## Приложение А

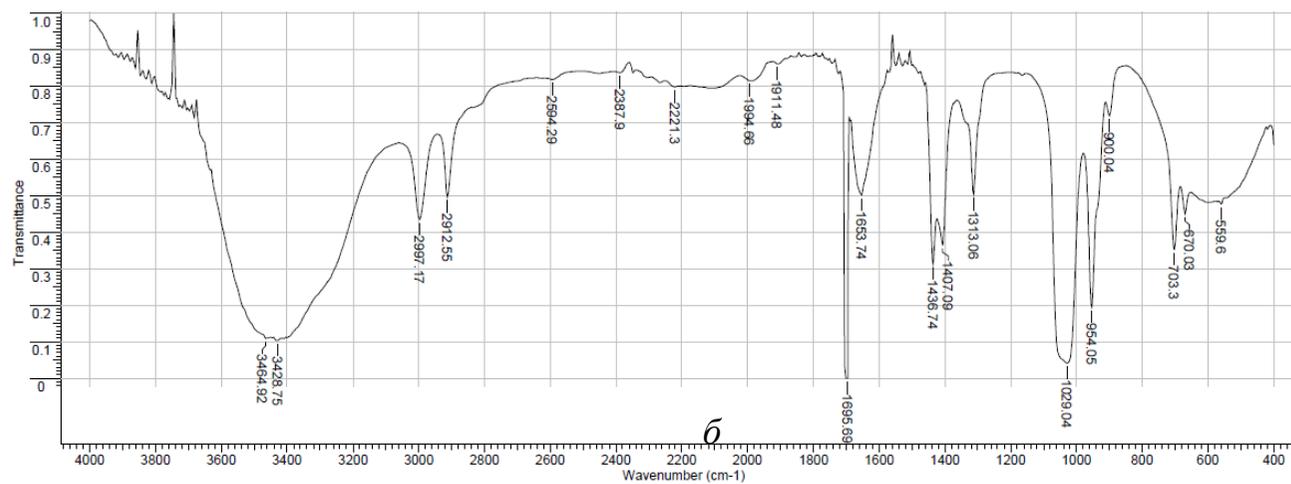
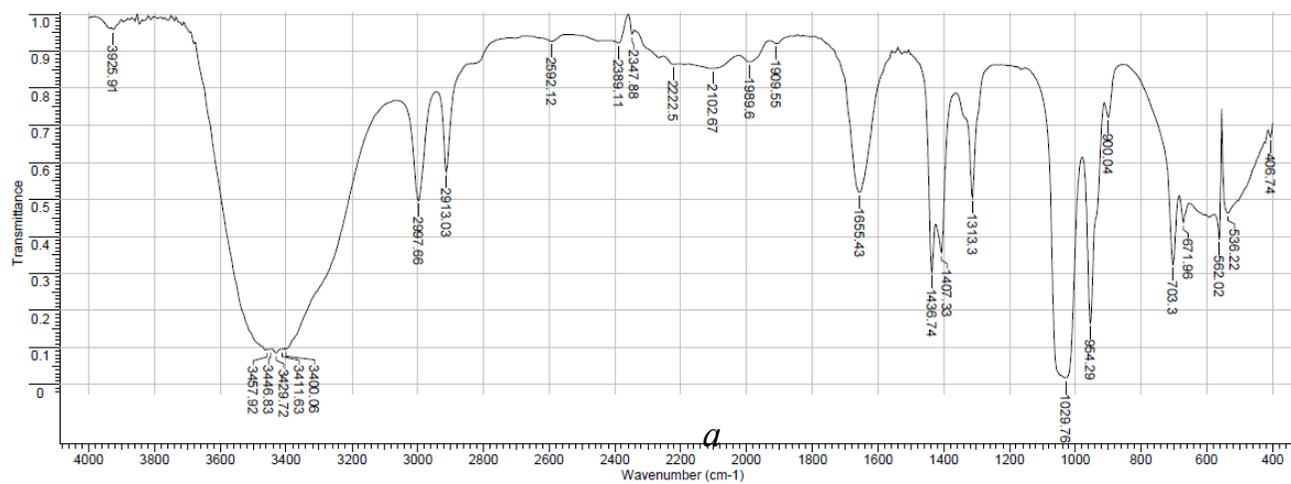


Рисунок А1. ИК-спектры а) лиганда  $L^1$  и б) комплекса  $K_1$ .

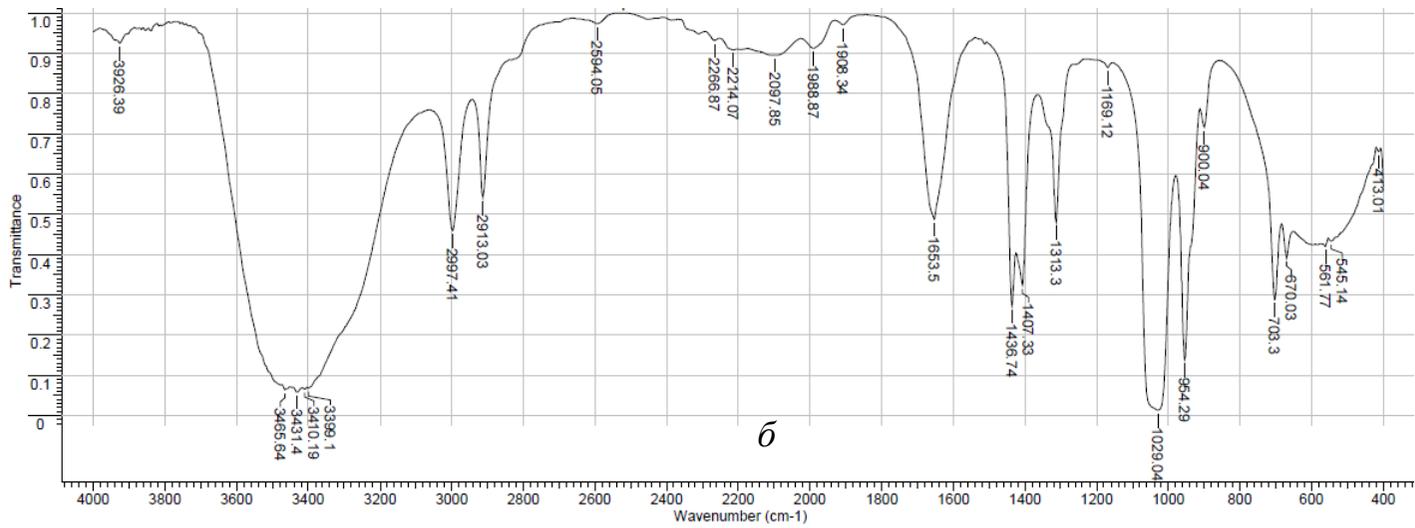
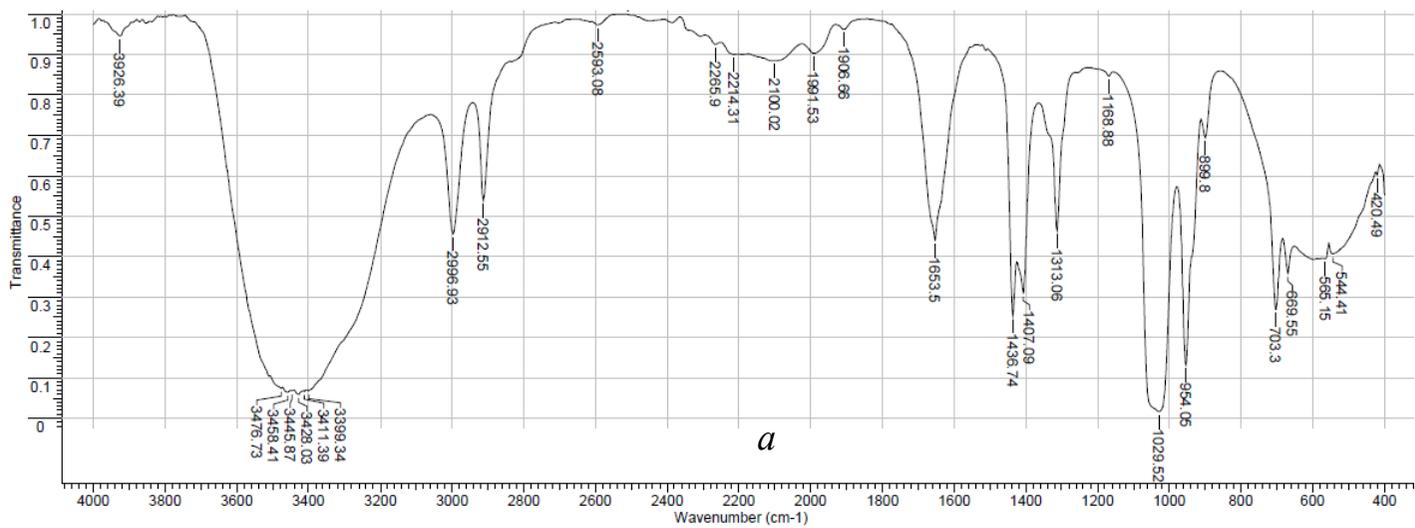


Рисунок А2. ИК-спектры а) лиганда  $L^2$  и б) комплекса  $K_2$ .

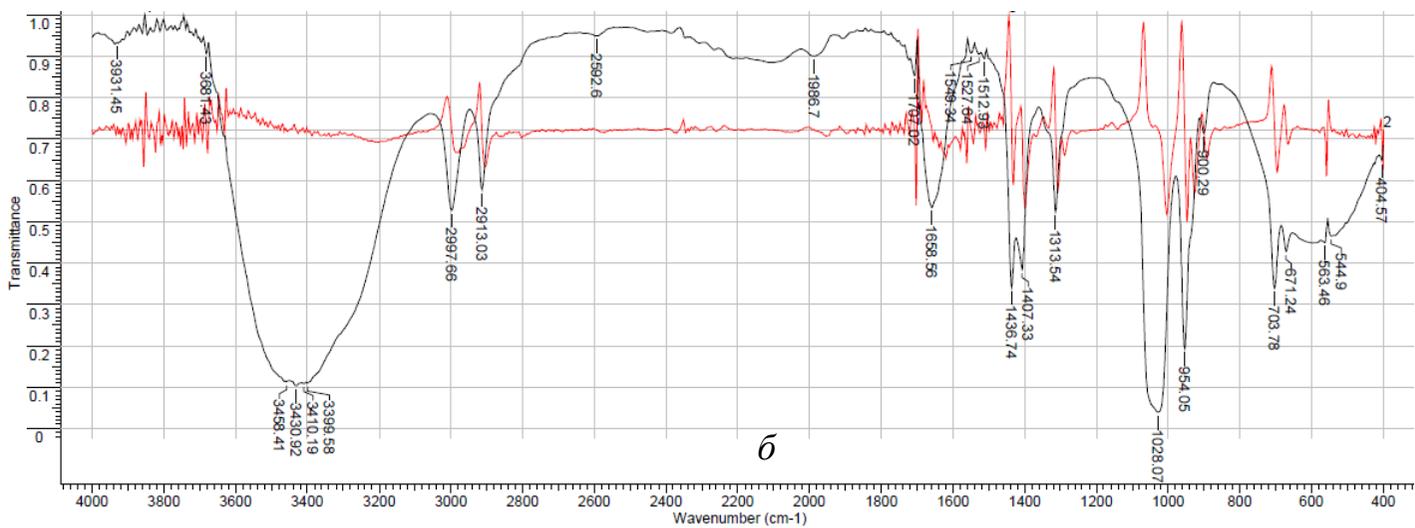
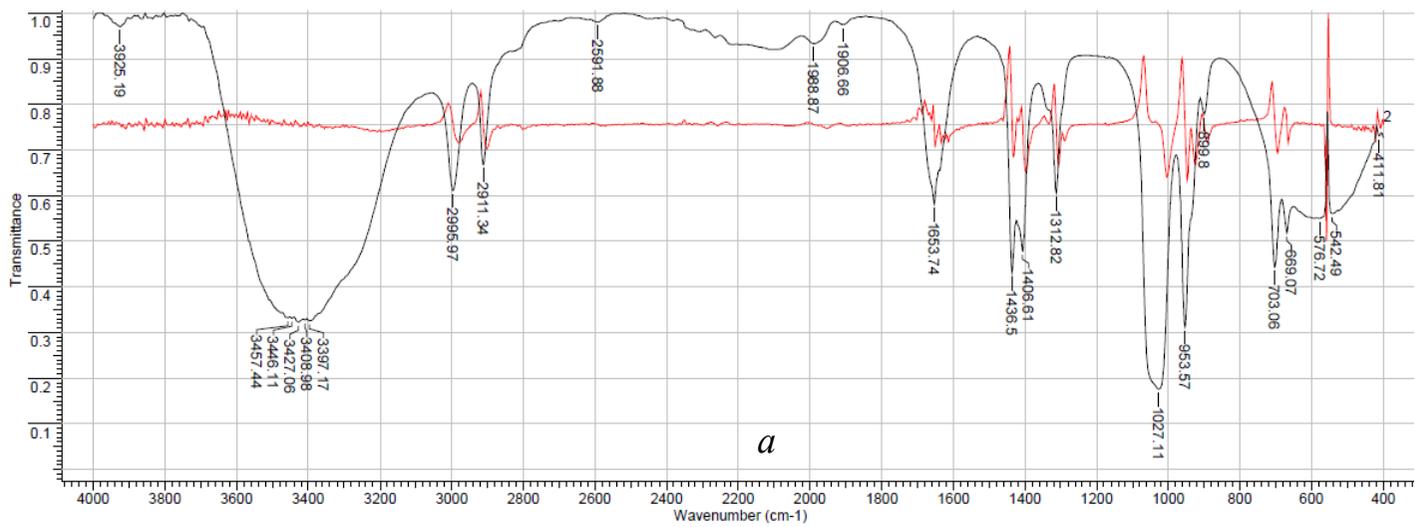


Рисунок А3. ИК-спектры а) лиганда  $L^3$  и б) комплекса  $K_3$ .

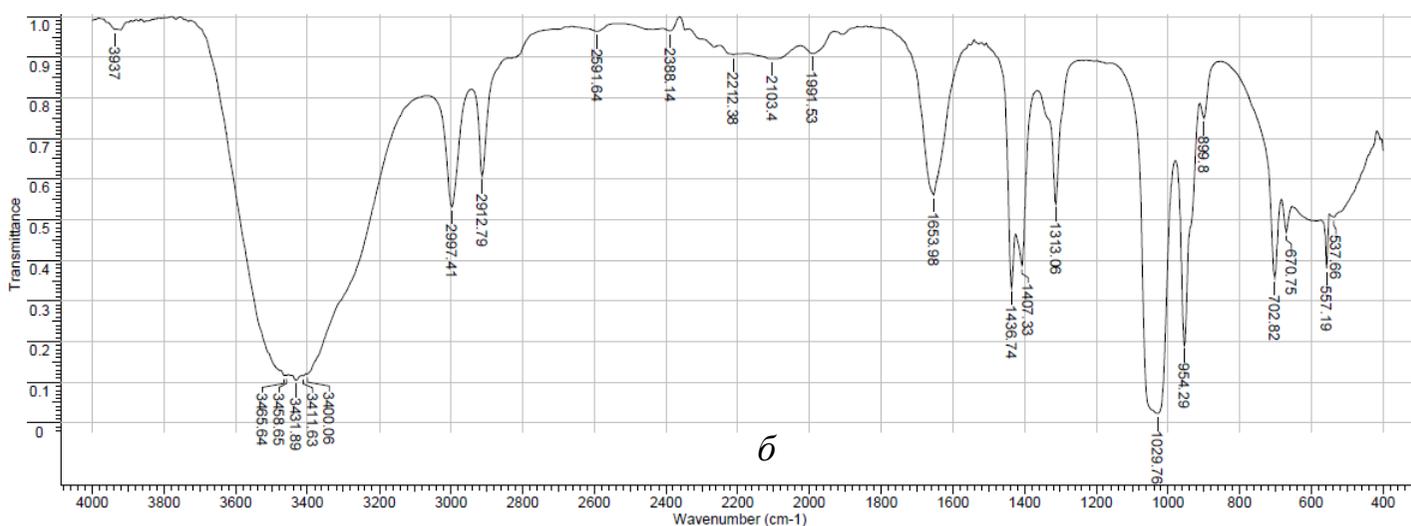
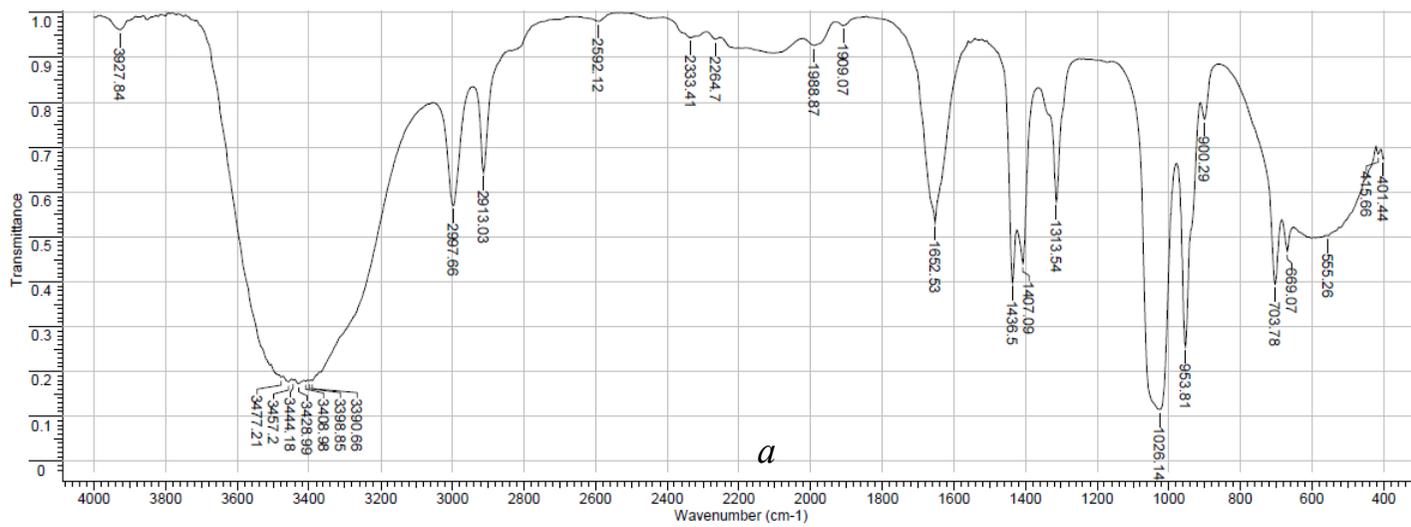


Рисунок А4. ИК-спектры а) лиганда  $L^4$  и б) комплекса  $K_4$ .

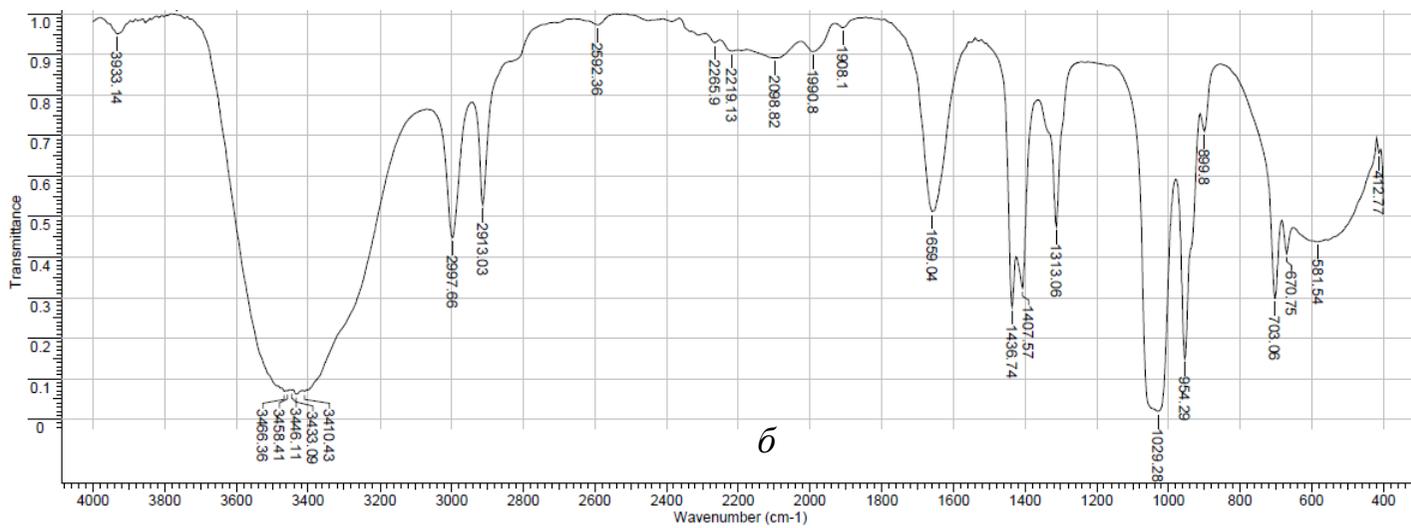
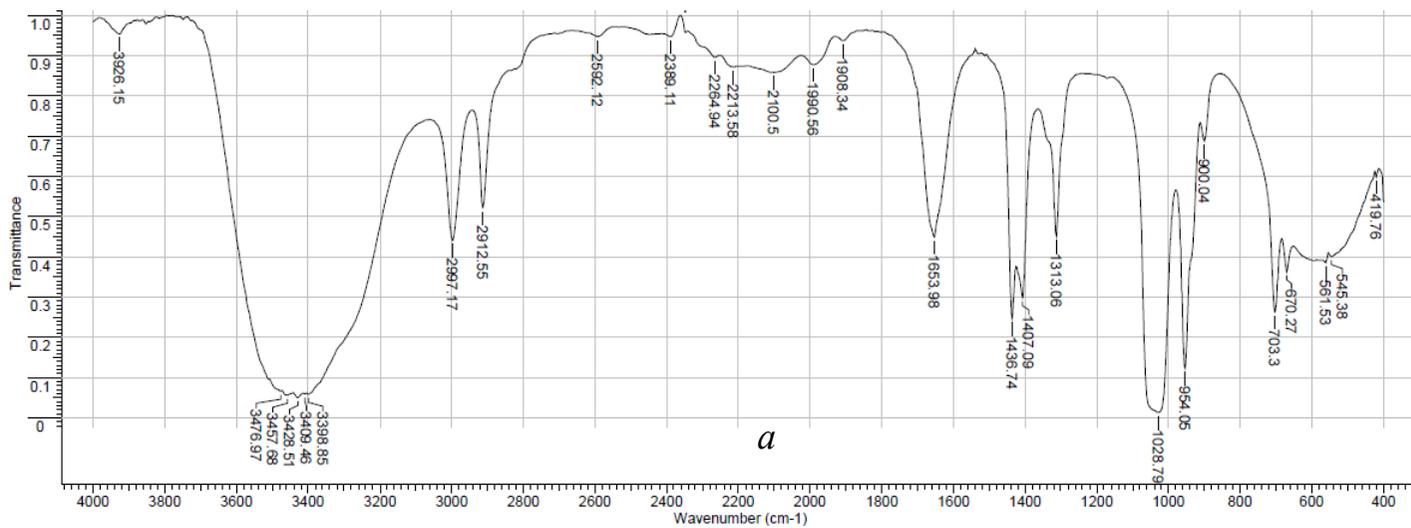


Рисунок А5. ИК-спектры а) лиганда  $L^5$  и б) комплекса  $K_5$ .

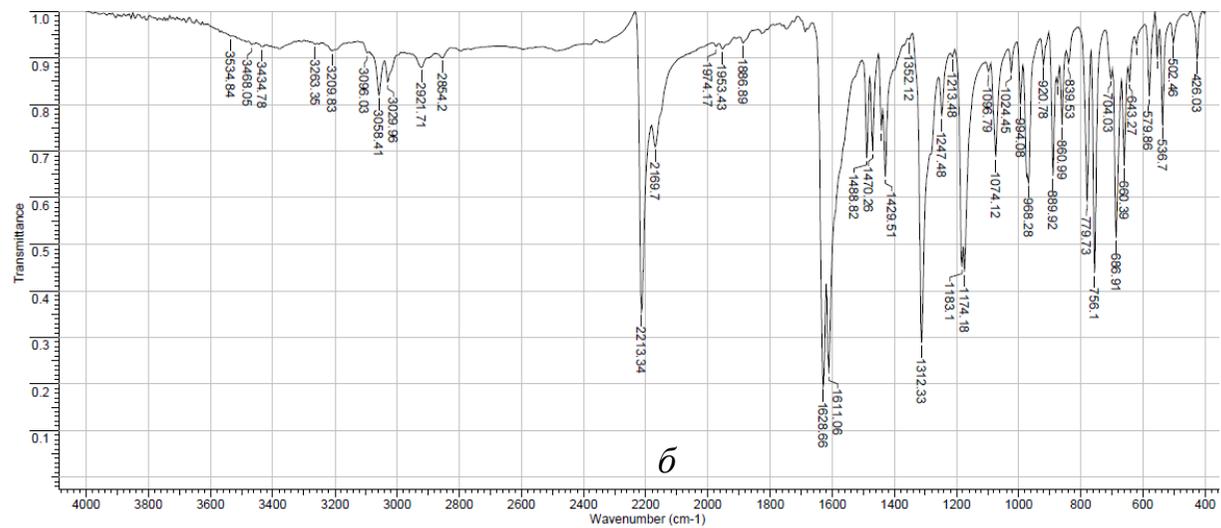
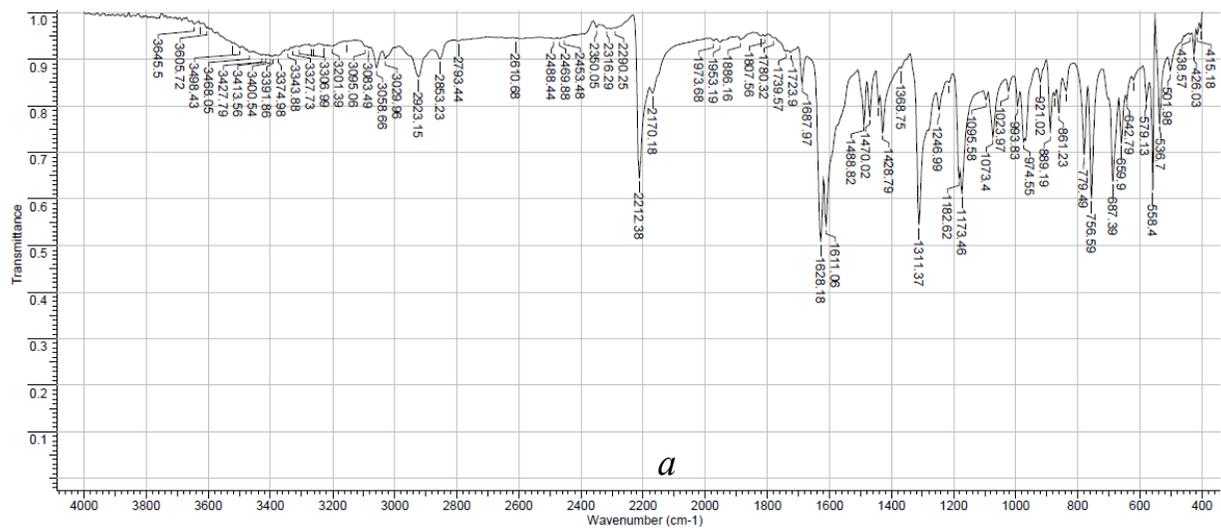


Рис. А6. ИК-спектры а) лиганда  $L^6$  и б) комплекса  $K_6$ .

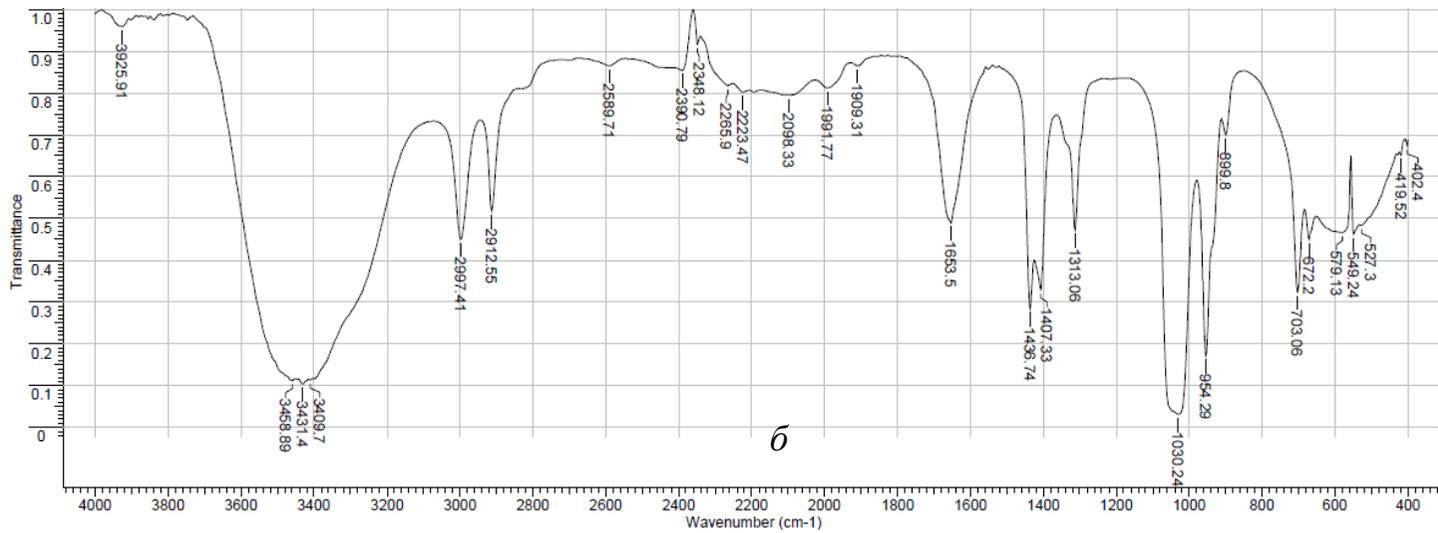
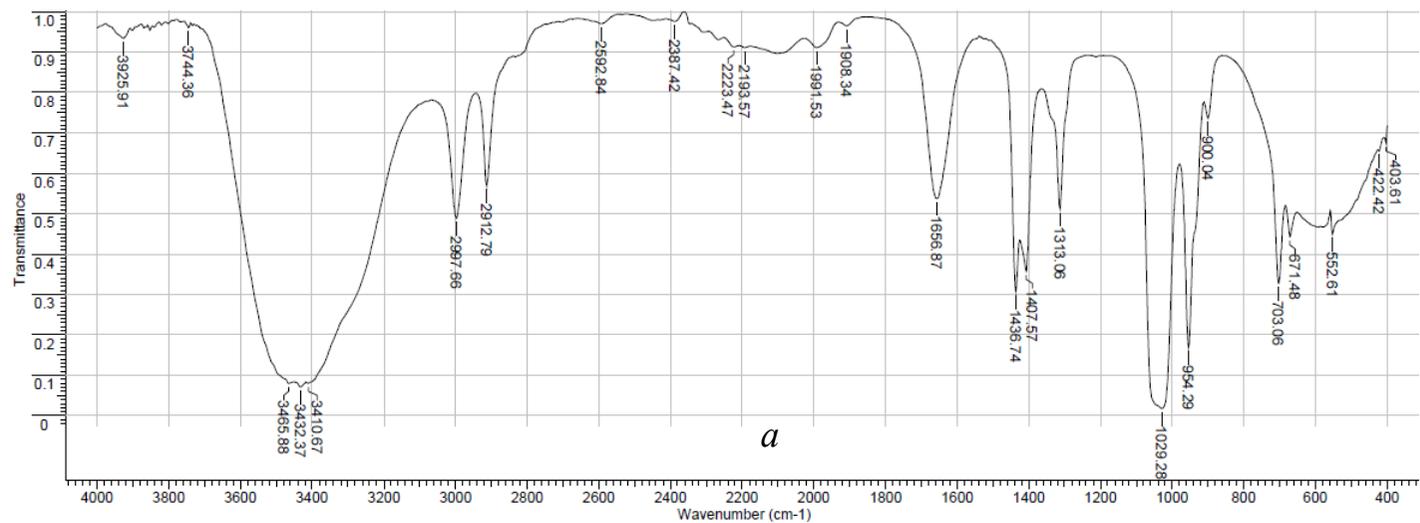


Рисунок А7. ИК-спектры а) лиганда  $L_7$  и б) комплекса  $K_7$ .

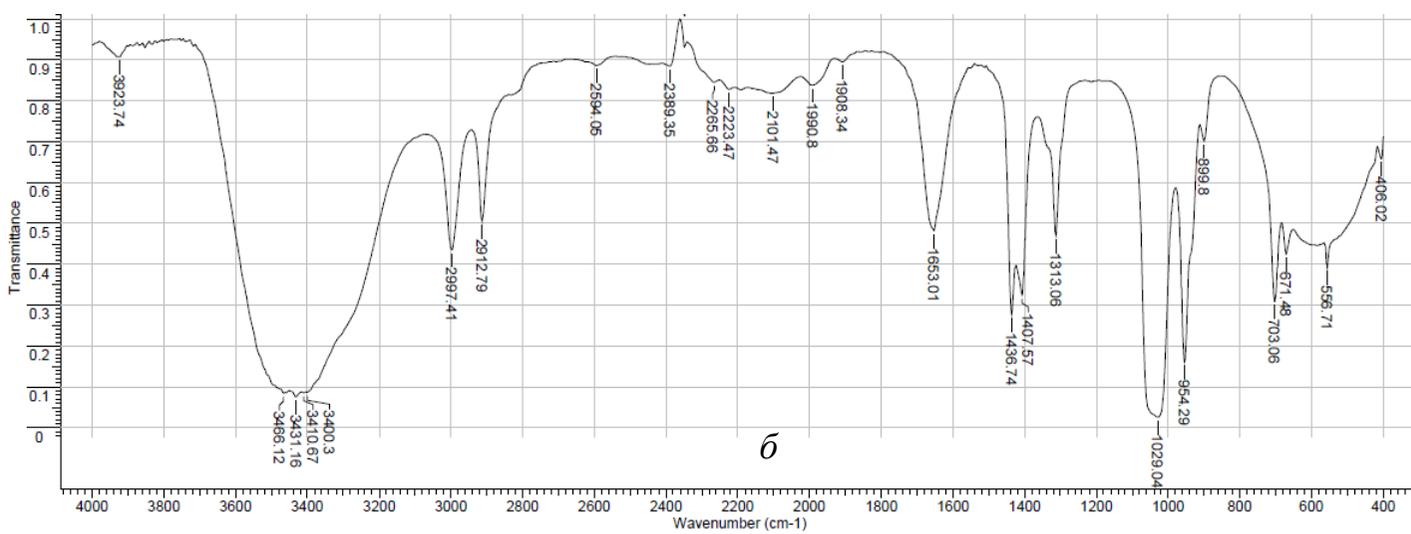
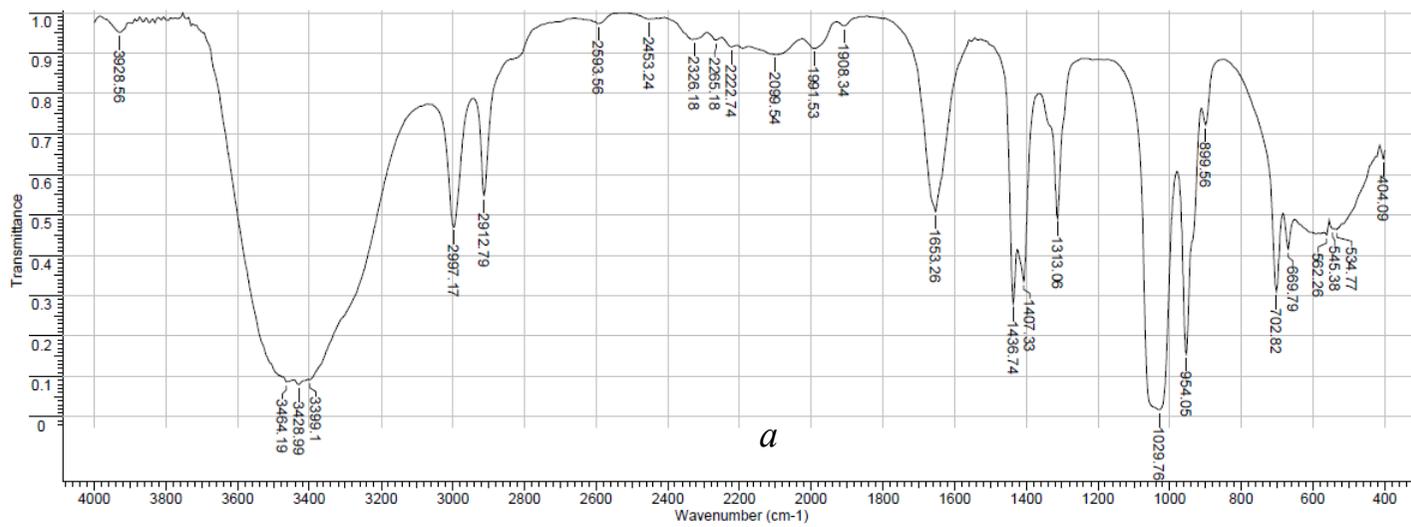


Рисунок А8. ИК-спектры а) лиганда  $L^8$  и б) комплекса  $K_8$ .

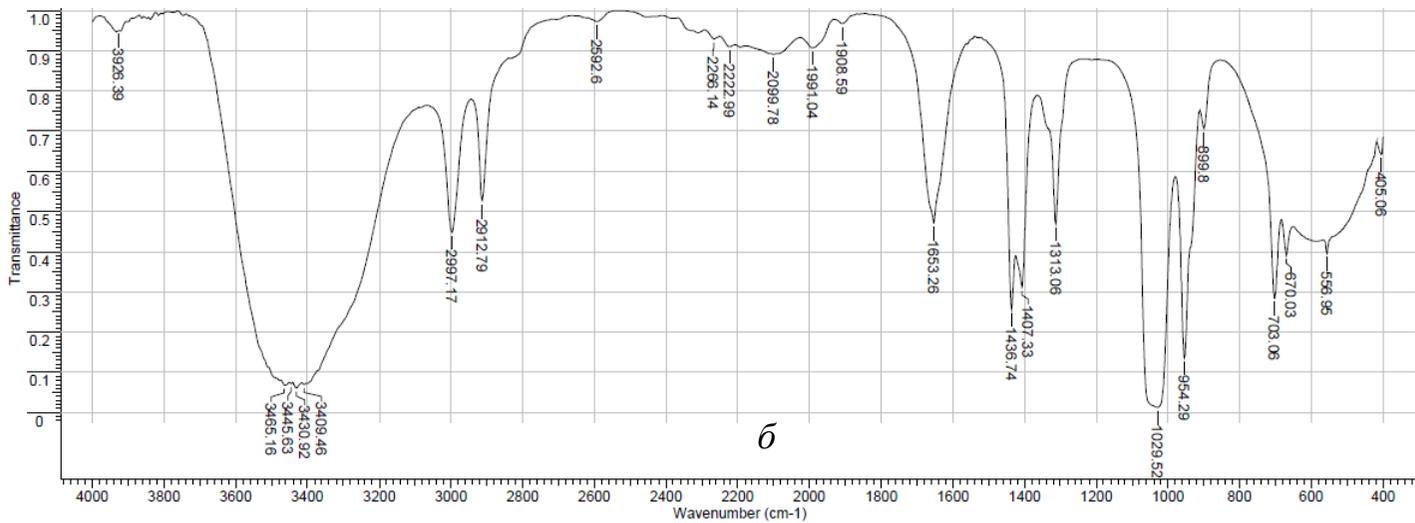
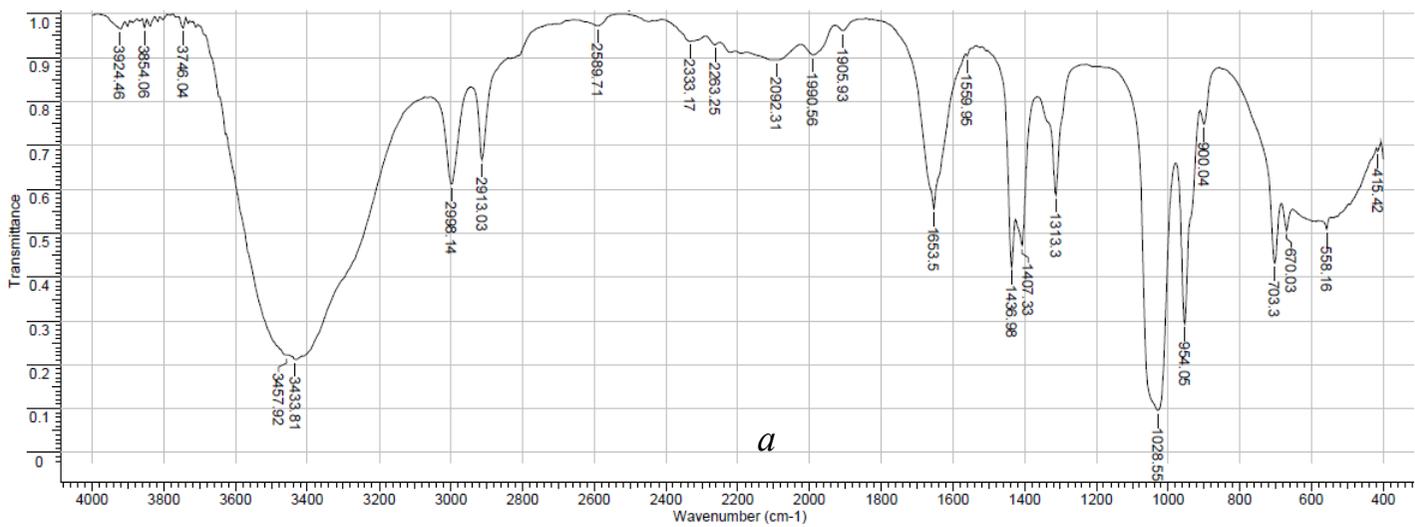


Рисунок А9. ИК-спектры а) лиганда  $L^9$  и б) комплекса  $K_9$ .

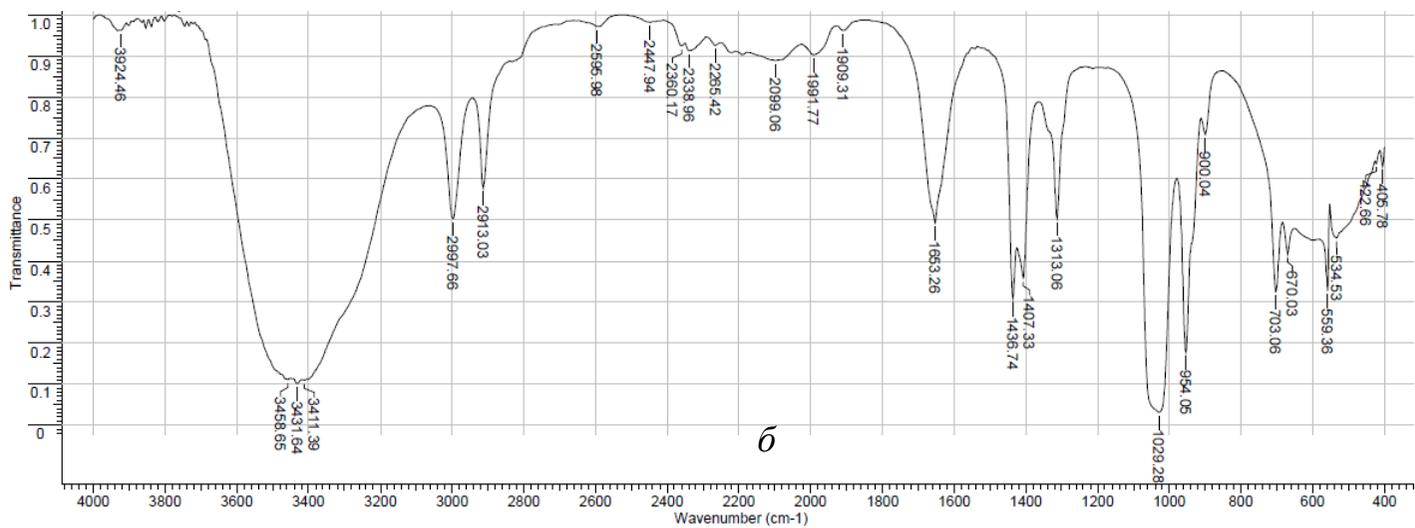
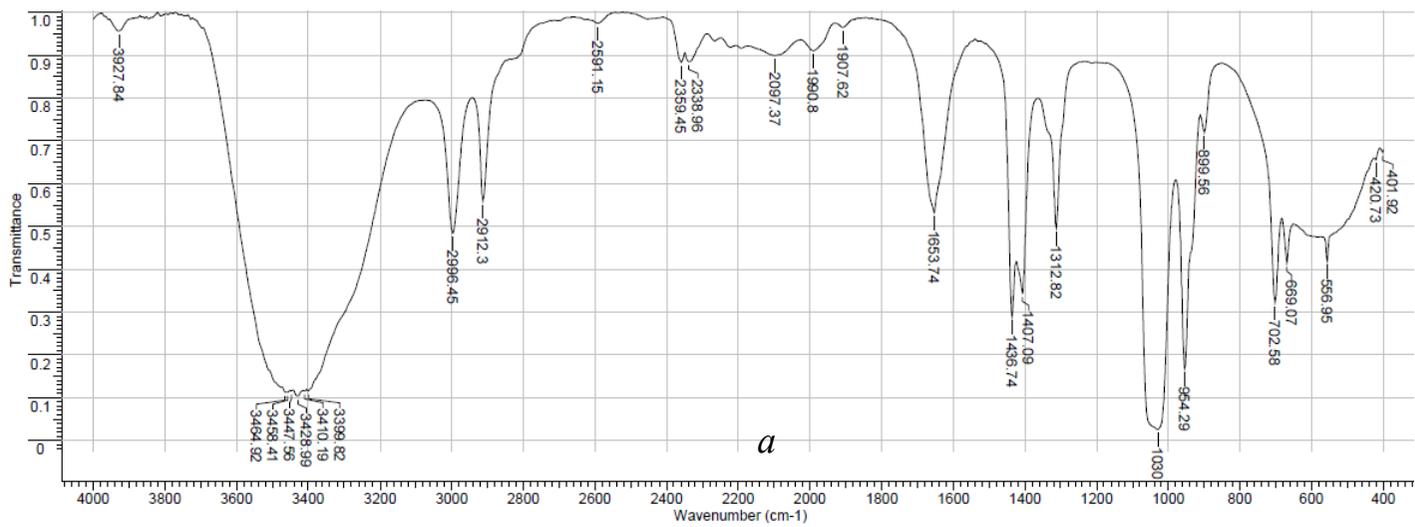


Рисунок А10. ИК-спектры а) лиганда  $L^{10}$  и б) комплекса  $K_{10}$ .

## Приложение Б

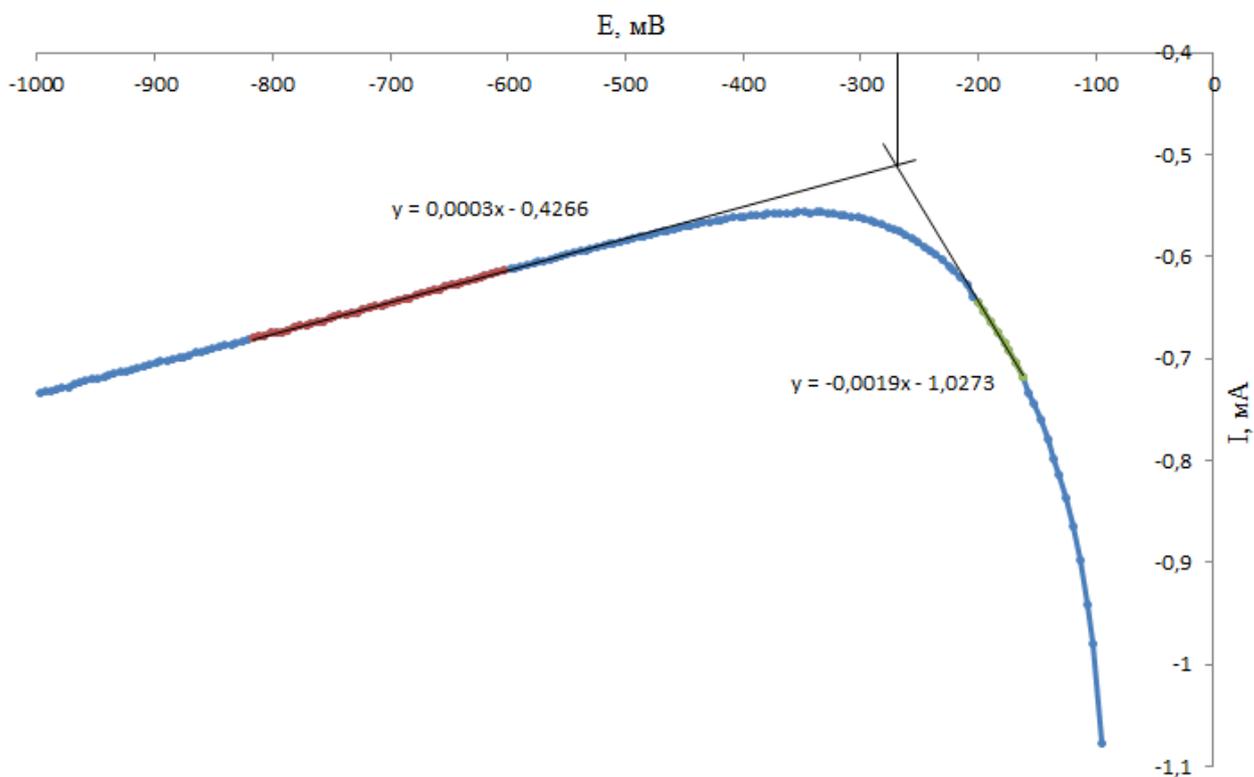


Рис. Б1. Кривая восстановления  $\text{AgNO}_3$ .

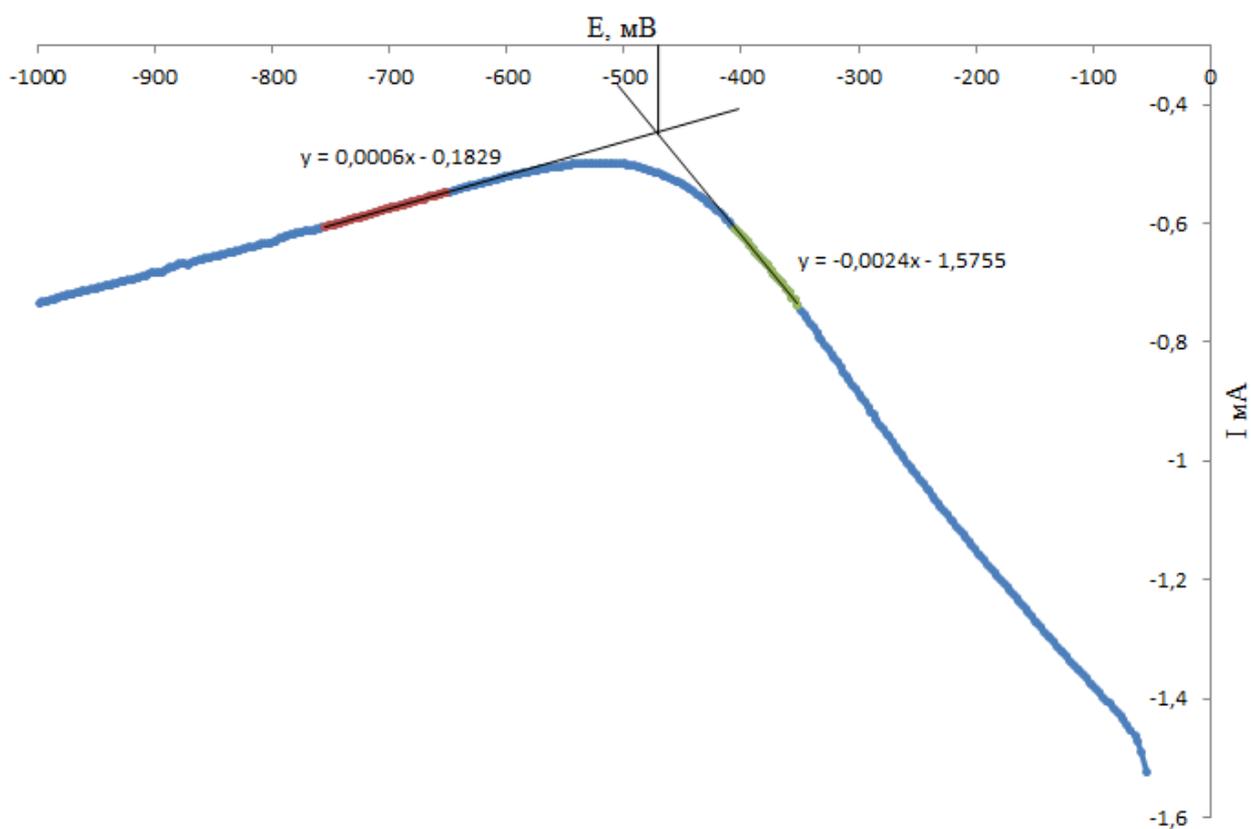


Рис. Б2. Кривая восстановления комплекса  $\text{K}_1$ .

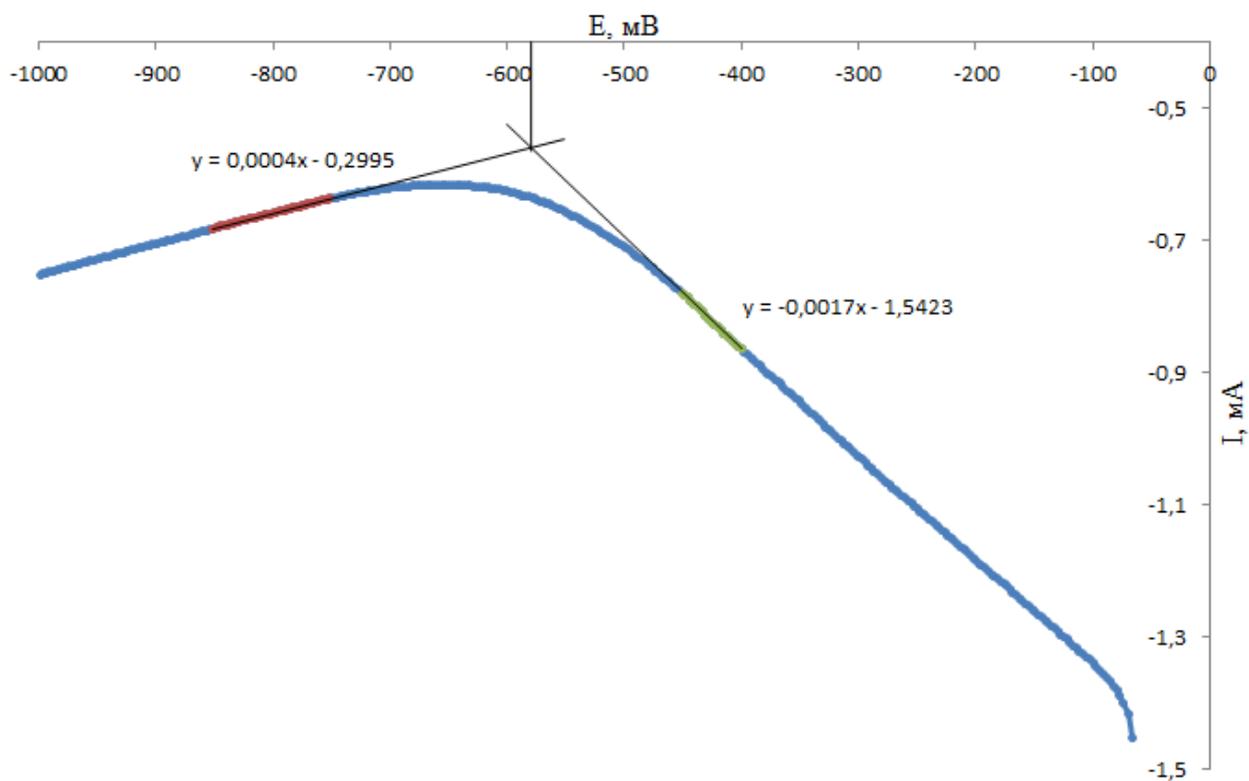


Рис. Б3. Кривая восстановления комплекса  $K_2$ .

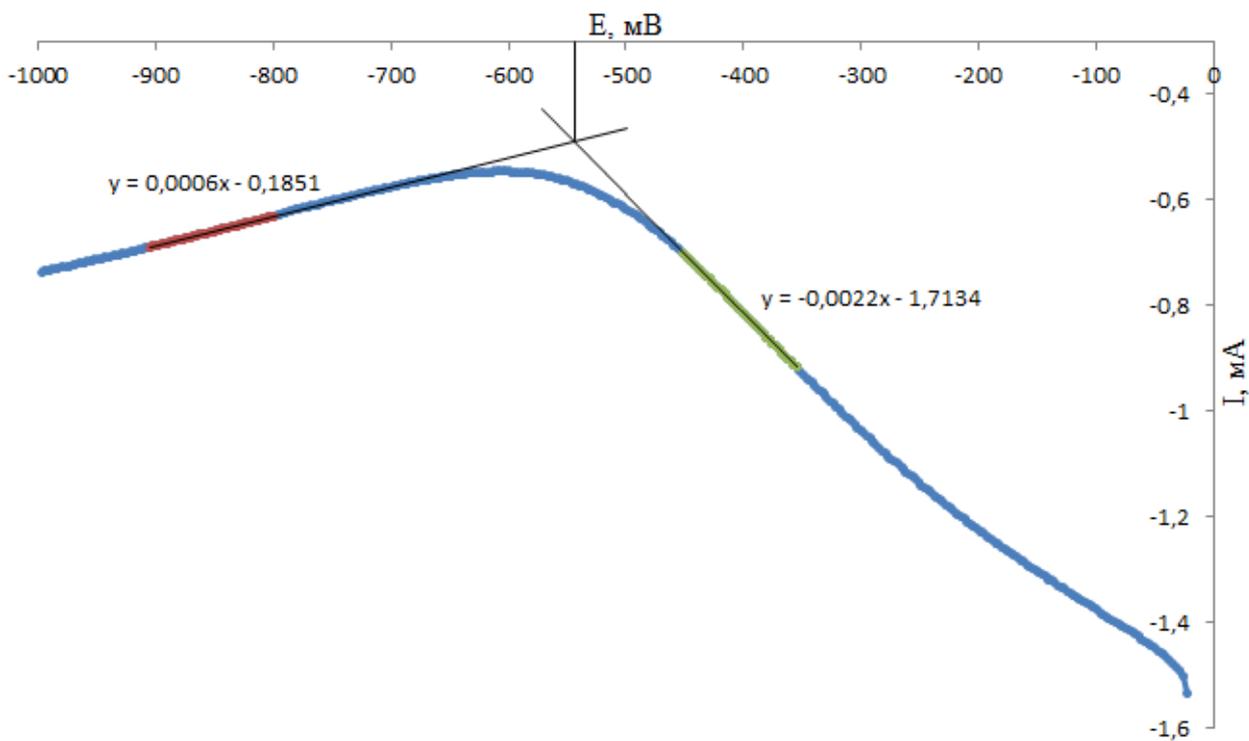


Рис. Б4. Кривая восстановления комплекса  $K_3$ .

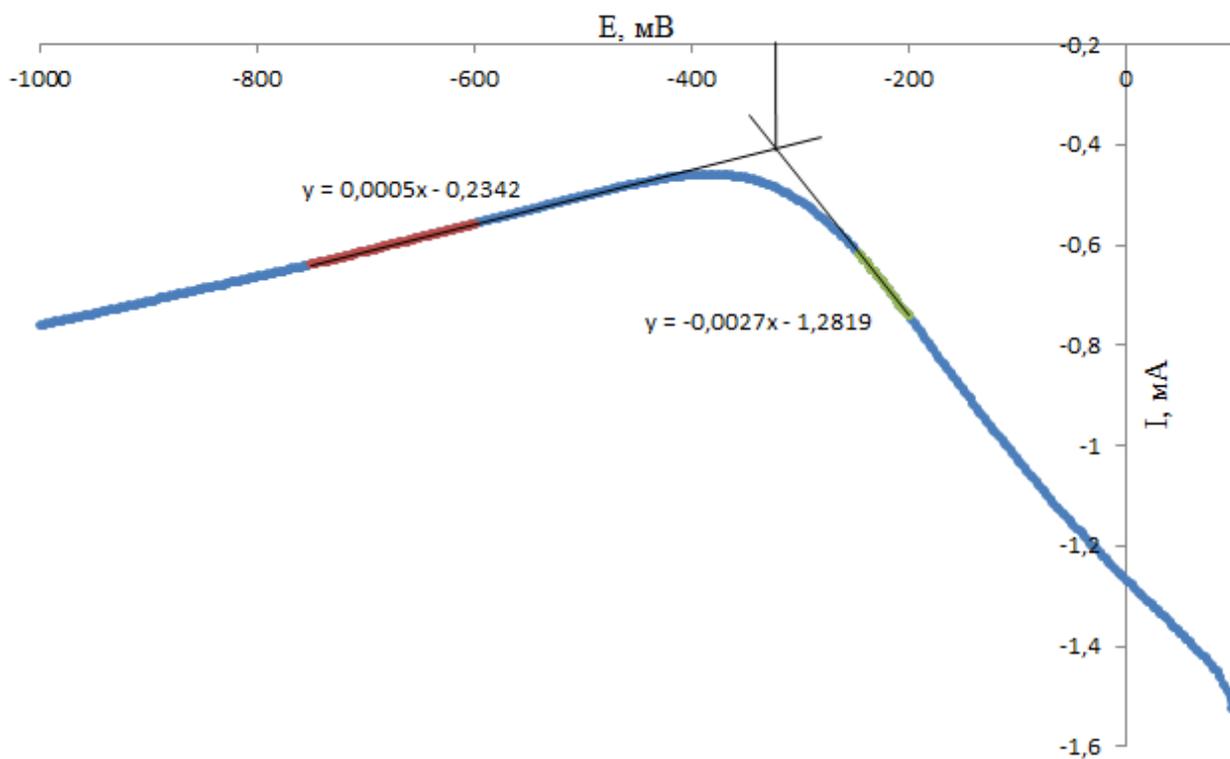


Рис. Б5. Кривая восстановления комплекса  $K_4$ .

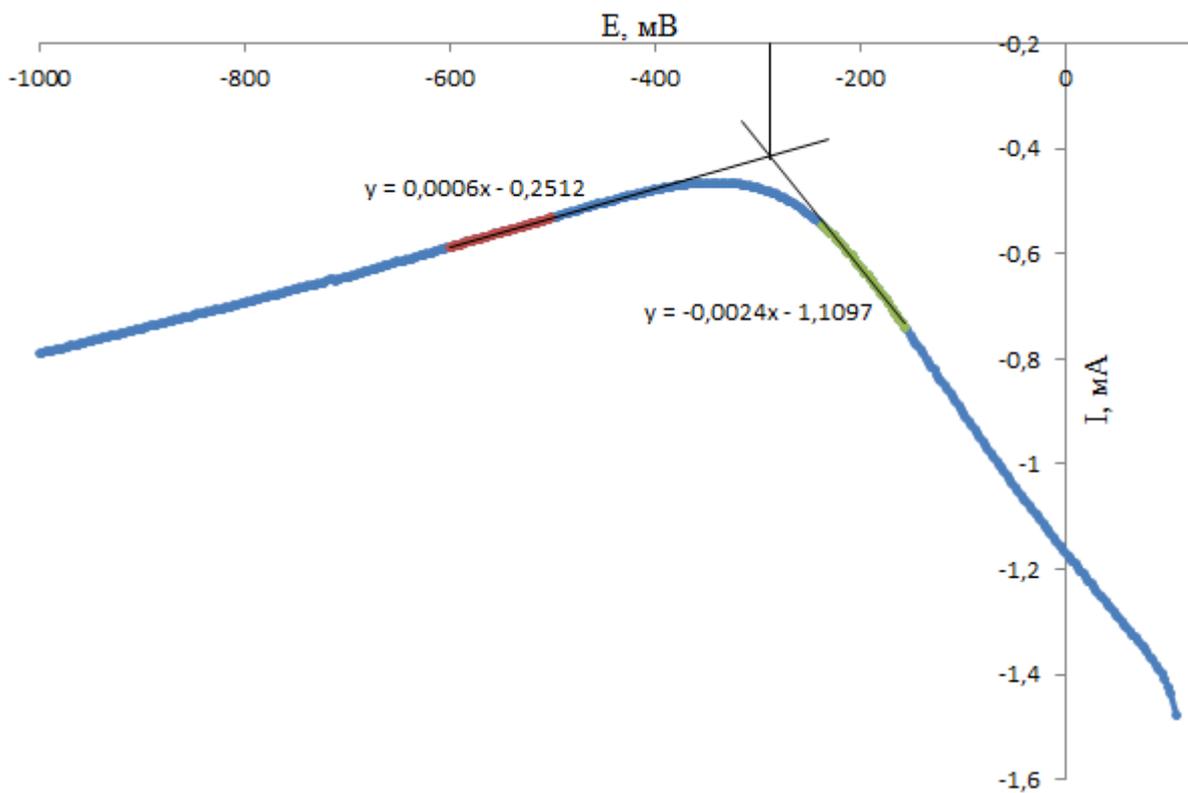


Рис. Б6. Кривая восстановления комплекса  $K_5$ .

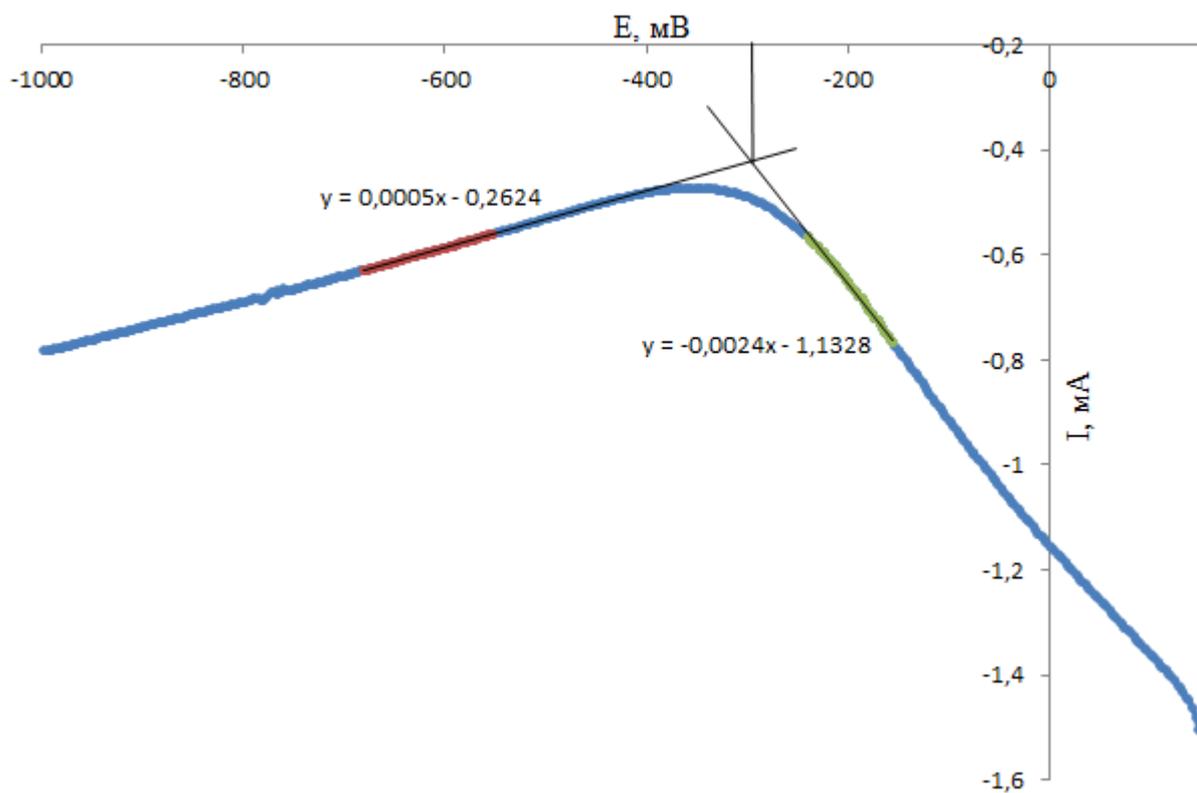


Рис. Б7. Кривая восстановления комплекса  $K_6$ .

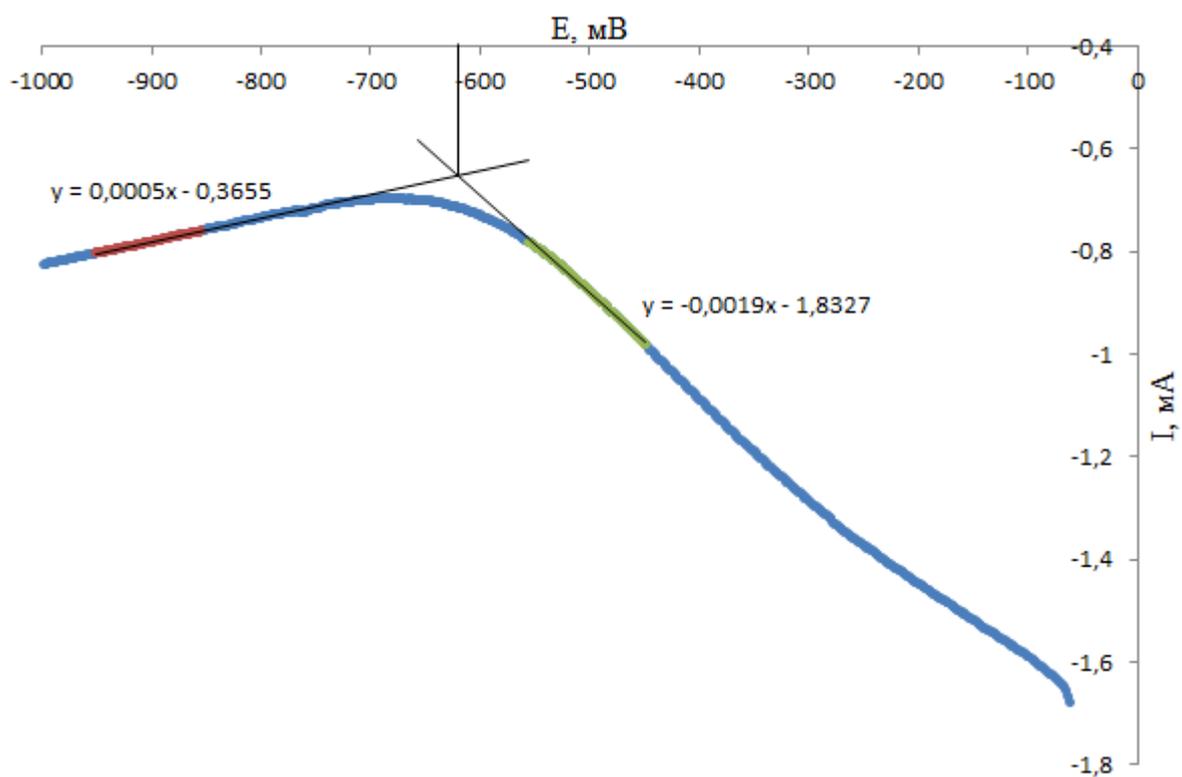


Рис. Б8. Кривая восстановления комплекса  $K_7$ .

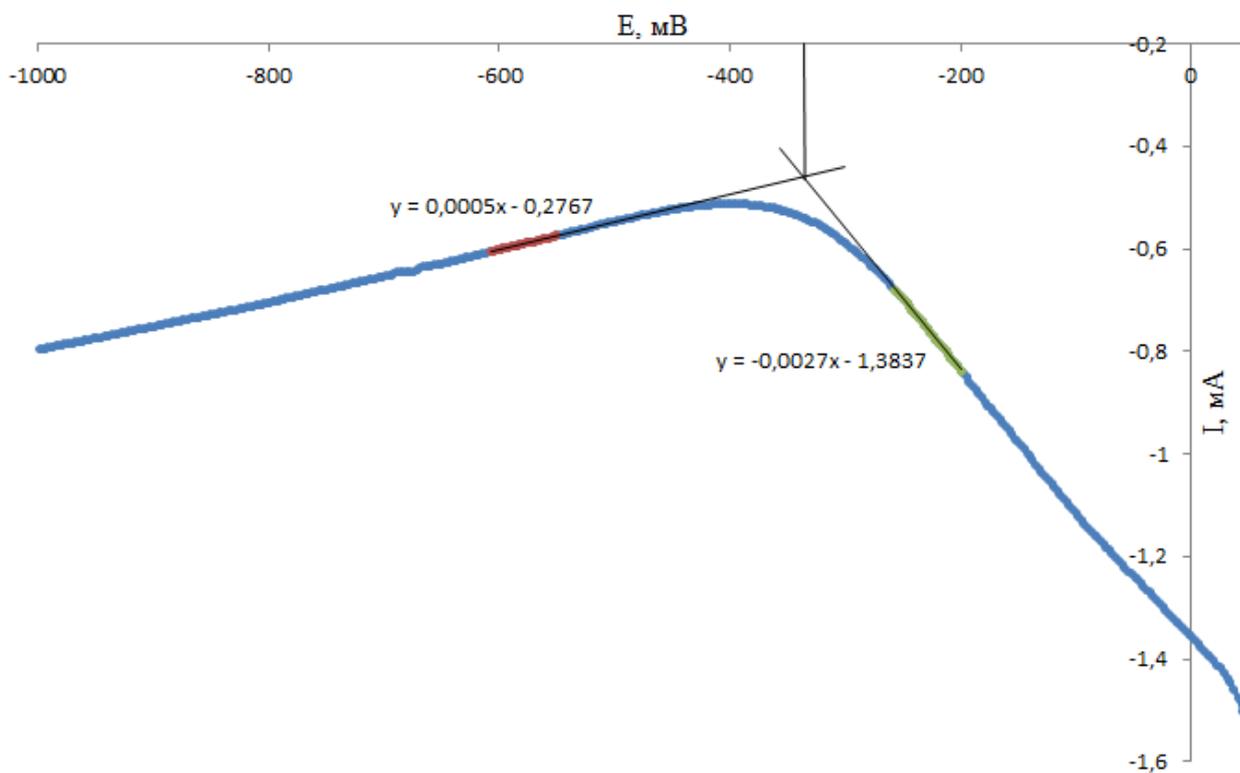


Рис. Б9. Кривая восстановления комплекса  $K_8$ .

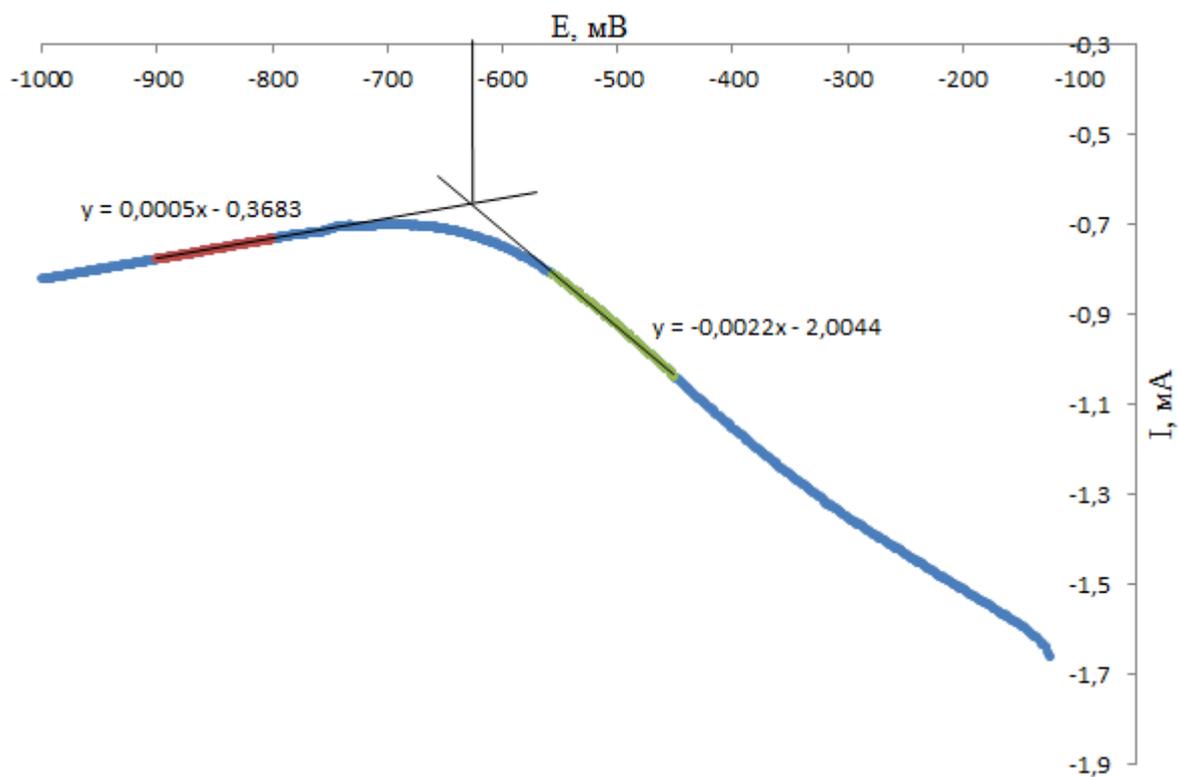


Рис. Б10. Кривая восстановления комплекса  $K_9$ .

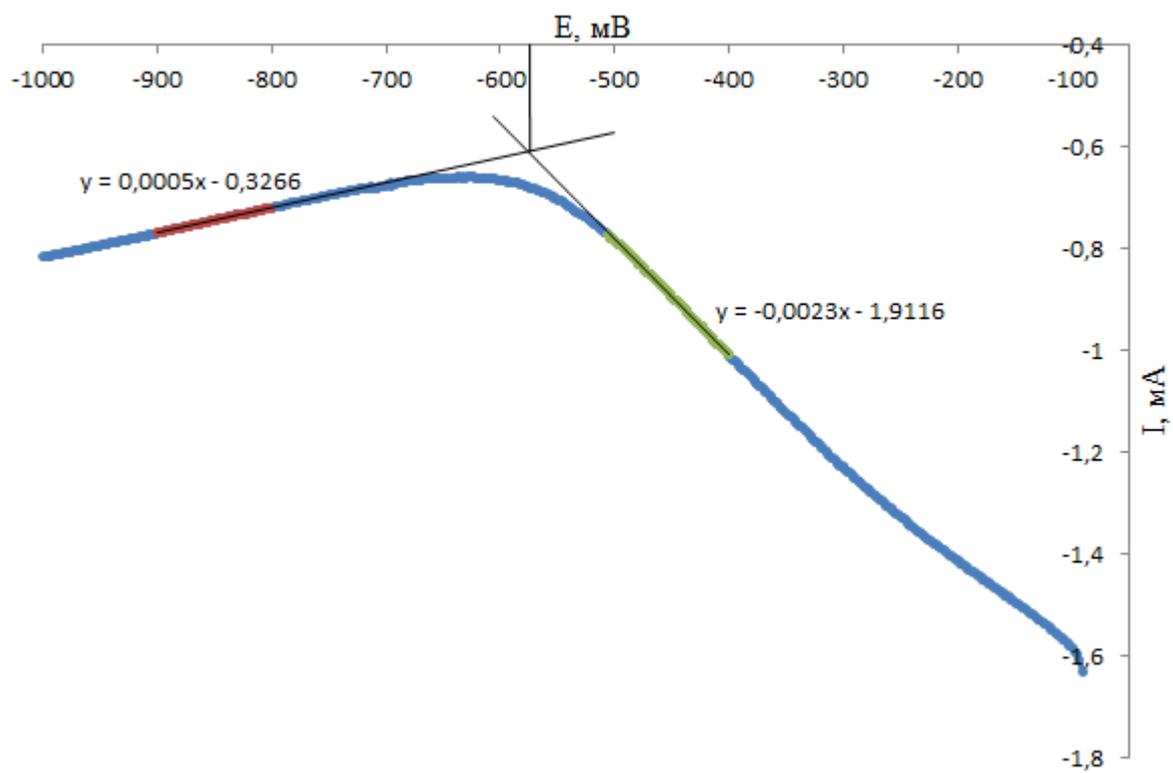


Рис. Б11. Кривая восстановления комплекса  $K_{10}$ .

## Приложение В

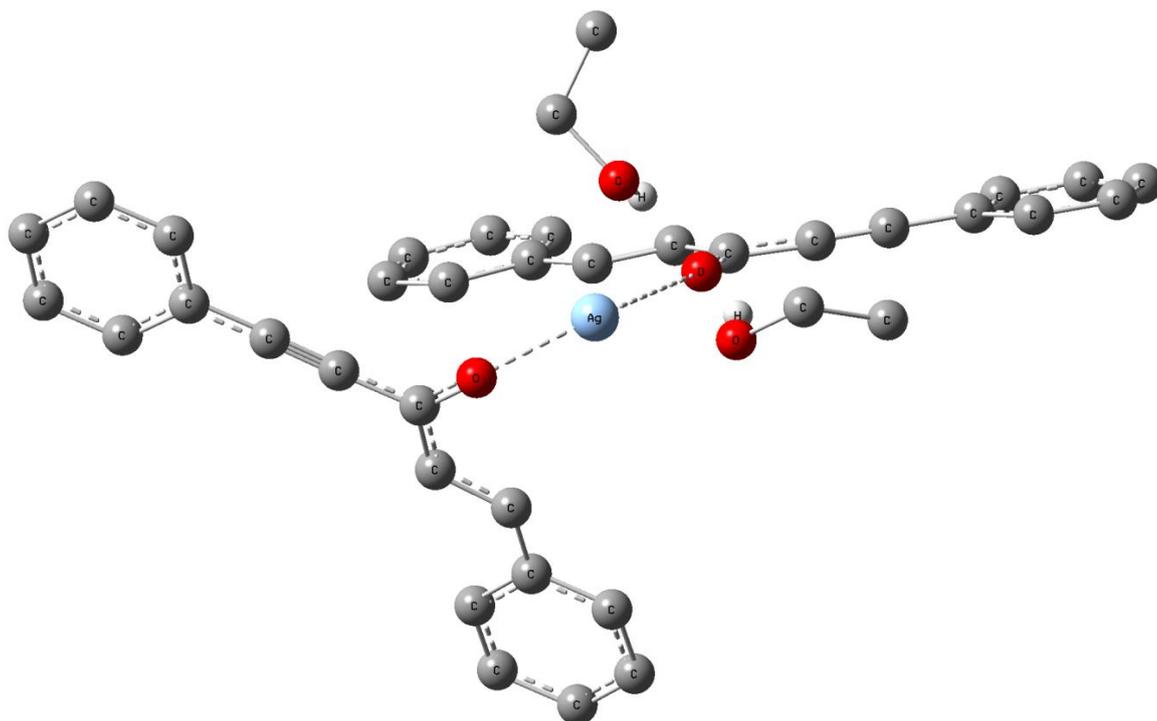


Рис. В1. Оптимизация комплекса серебра на основе ВАК-3 с учетом растворителя.

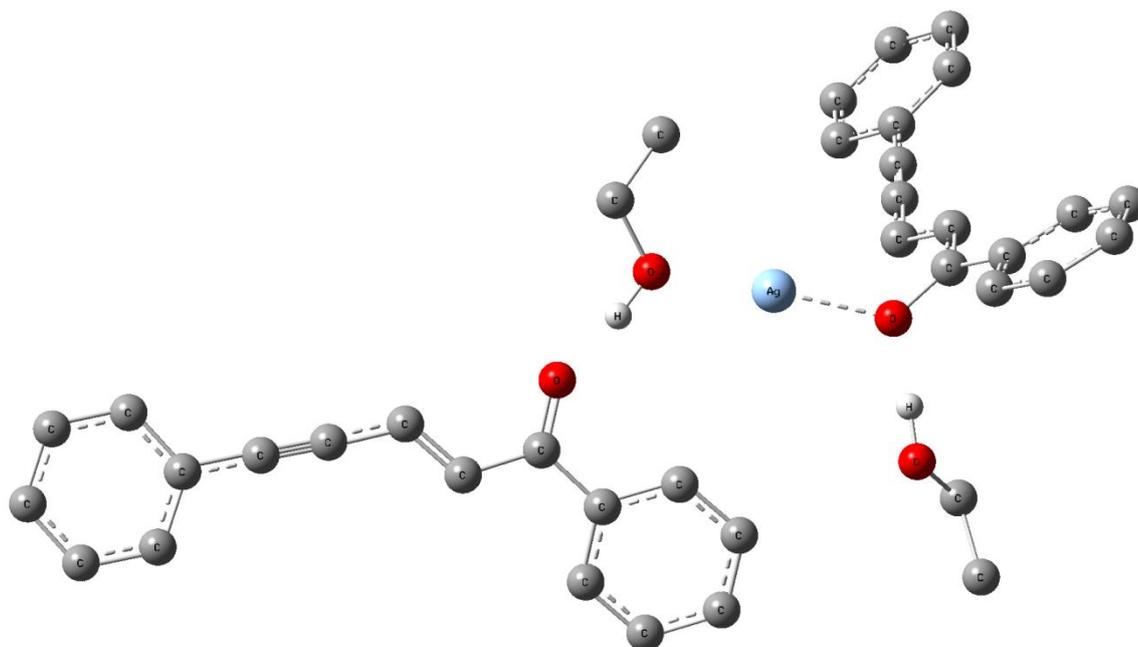


Рис. В2. Оптимизация комплекса серебра на основе ВАК-1 с учетом растворителя.