

**Насрин Намичемази**

**КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТРЕХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ  
С ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ  
ИХ В КАЧЕСТВЕ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ СИНТЕЗА  
НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ**

02.00.01– неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

**Москва–2017**

Created with



**nitro** PDF<sup>®</sup>

professional

download the free trial online at [nitropdf.com/professional](http://nitropdf.com/professional)

download the free trial online at [nitropdf.com/professional](http://nitropdf.com/professional)

Работа выполнена на кафедре общей химии факультета физико–математических и естественных наук Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский университет дружбы народов»

**Научный руководитель:**

Доктор химических наук профессор  
**Ковальчукова Ольга Владимировна**

**Официальные оппоненты:**

Доктор химических наук, профессор  
**Савинкину Елену Владимировну**  
ФГБОУ ВО «Московский технологический университет»

Кандидат химических наук ст.н.с.  
**Утенышев Андрей Николаевич**  
ФГБУН «Институт проблем химической физики РАН»

**Ведущая организация:**

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственной университет»

Защита диссертации состоится 14 марта 2017 г. в 15 час. 30 мин. на заседании Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.203.11 при Российском университете дружбы народов по адресу: 117923, Москва, ул. Орджоникидзе, д. 3, зал № 2.

С диссертацией можно ознакомиться в Учебно–научном информационном библиографическом центре Российского университета дружбы народов по адресу: 117198, Москва, ул. Миклухо–Маклая, д. 6.

Автореферат разослан \_\_\_\_ 2017 года.

Ученый секретарь Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций, кандидат химических наук, доцент



В. В. Курилкин

# ВВЕДЕНИЕ<sup>1</sup>

**Актуальность проблемы.** Синтез неорганических наноразмерных материалов четкой морфологии в наши дни представляет собой область интенсивных научных разработок химиков-синтетиков. Это связано с тем, что вещество, находящееся в наноразмерной модификации, существенно отличается по многим физическим характеристикам (механическим, термодинамическим, магнитным, электрическим и др.) от своих объемных аналогов.

Наночастицы - один из наиболее общих терминов для обозначения изолированных ультрадисперсных объектов, во многом дублирующий ранее известные термины (коллоидные частицы, ультрадисперсные частицы), но отличающийся от них четко определенными размерными границами. Традиционно считается, что их размеры во всех трех измерениях составляют от 1 до 100 нм. В то же время, в некоторых областях знания, в частности, в биомедицинских нанотехнологиях наночастицами зачастую условно называют и объекты диаметром до нескольких сотен нанометров, малый размер которых также играет значительную роль в их свойствах и применении.

В зависимости от способа получения и природы химического соединения, нанообъекты обычно делятся на квантовые точки, чешуйки, наностержни, нанотрубки и др.

Структурированные наночастицы оксидов металлов активно используются как катализаторы, в устройствах хранения информации, энергетических технологиях и других смежных областях.

Способы получения наночастиц металлов сегодня продолжают интенсивно развиваться. В настоящее время известны два основных способа получения наноразмерных частиц: 1) физический, основанный на физических методах измельчения вещества, и 2) химический, заключающийся в получении наночастиц методами химических реакций.

Одним из подходов к получению наноразмерных частиц металлов и их оксидов является термическое или фотолитическое разложение комплексных соединений переходных металлов с органическими лигандами (так называемых прекурсоров) в среде высокомолекулярных инертных соединений. Основным условием такого метода является невысокая термическая устойчивость лигандов, которые при небольшом нагревании разлагаются с выделением газообразных продуктов, что приводит к диспергированию образующихся оксидов металлов до наноразмеров.

В связи с вышесказанным поиск новых органических лигандов и металлокомплексов на их основе, термическое разложение которых приводит к получению наноразмерных металлосодержащих частиц (оксидов, сульфидов, нульвалентных металлов и др.) представляет определенный интерес и, несомненно, является актуальным.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом НИР РУДН – тематический план Министерства образования и науки РФ (021224-1-174 № гос. регистрации 01201355106) и поддержана грантом РФФИ 13–03–00079.

**Постановка задачи и цели исследования.** На основании анализа литературных данных была сформулирована цель работы: изучение процессов комплексообразования ряда диазениум диолатов, алкокси-азокси соединений и некоторых альфа-

---

<sup>1</sup> В руководстве работой принимал участие к. х. н., доцент Рябов М. А.

гидроксиароматических кислот с металлами различной природы и синтез новых металлокомплексных прекурсоров для получения наноразмерных частиц оксидов металлов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи: а) синтез новых комплексов, б) установление их состава, строения и устойчивости различными физико-химическими методами, в) изучение процессов их термического разложения.

В работе были использованы химические и физико-химические методы исследования: элементный, термогравиметрический, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы; ИК– и электронная спектроскопия; квантово-химические расчеты (DFT/B3LYP), электронная микроскопия.

**Научная новизна.** Выделено в кристаллическом состоянии и идентифицировано совокупностью методов исследования 35 новых комплексных соединений металлов с рядом диазениум диолатов, алкокси-азокси соединений и некоторых альфа-гидроксиароматических кислот, установлены их состав и строение. Определены молекулярные и кристаллические структуры двух соединений. Изучены процессы комплексообразования в растворах, определены состав и константы образования комплексных соединений. Проведено квантово-химическое моделирование комплексных соединений. Показана возможность использования ряда выделенных металлокомплексов как прекурсоров для получения наноразмерных частиц оксидов трехвалентных металлов.

**Научное и практическое значение.** Результаты настоящей работы вносят определенный вклад в координационную химию переходных металлов. Полученные структурные и спектроскопические характеристики соединений могут быть включены в справочники, обзоры и монографии. Полученные предварительные результаты можно использовать для создания методик получения наночастиц оксидов металлов.

**Апробация работы.** Основные результаты работы доложены и обсуждены на 16 Международном Семинаре «New Trends in Research of Energetic Materials», Пардубице (Чехия), 2013г., VII Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам, «Менделеев-2013», Санкт-Петербург 2013 г., 3-м Научном симпозиуме «Инновации в науке, нанотехнологии, здравоохранении и окружающей среде», США, 2015.

По теме диссертации имеется 5 опубликованных работ, из них 3 в научных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы, содержащего 126 наименований. Она изложена на 105 странице и включает 53 рисунка и 25 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

### 1. Литературный обзор

Глава 1 посвящена анализу литературных данных по комплексным соединениям металлов с диазениум диолатами и  $\alpha$ -гидроксиароматическими кислотами и их возможному использованию в качестве прекурсоров для синтеза наноразмерных частиц оксидов двухвалентных металлов. На основании анализа имеющейся литературы по проблеме исследования можно сделать следующие выводы.

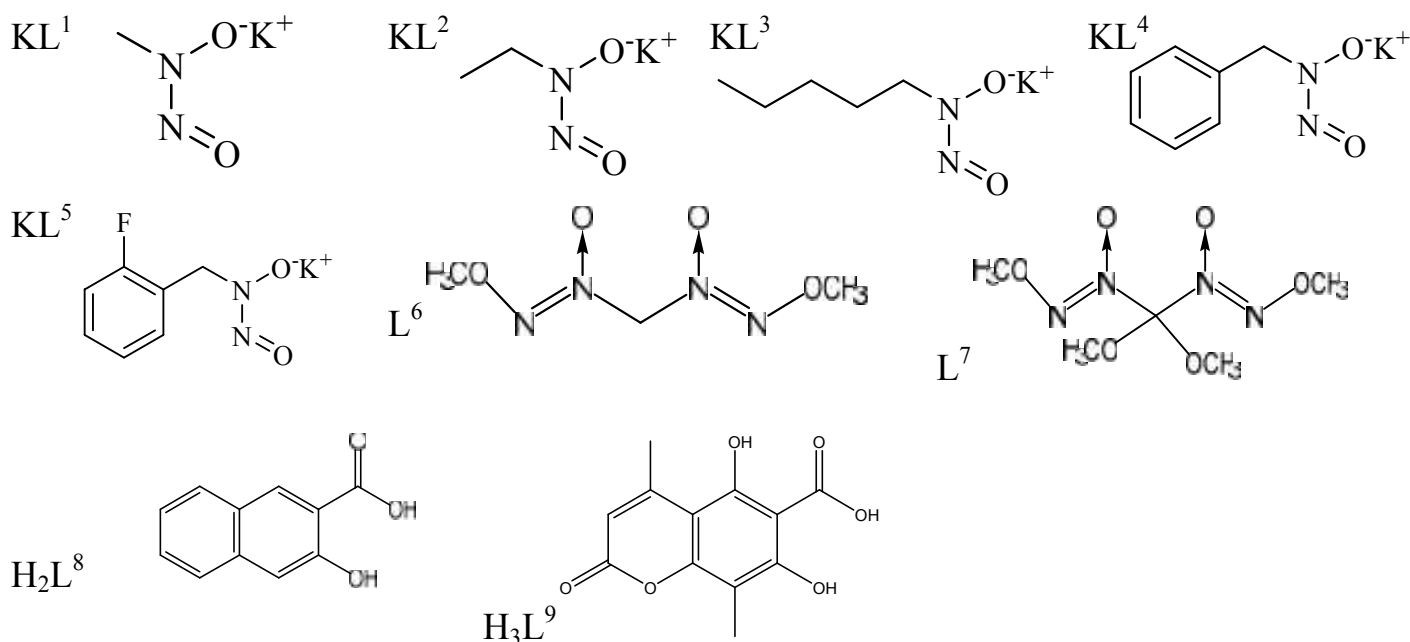
1. Достаточно широко изучены диазениум диолаты переходных металлов и показана возможная область их использования в качестве прекурсоров для синтеза наноразмерных частиц оксидов металлов. Однако исследования затрагивают в основном комплексные соединения двухвалентных металлов. Интересным на наш взгляд является расширение области исследования на металлокомплексы, включающие трехвалентные катионы и особенно катионы редкоземельных элементов. Кроме того, определенный интерес представляет изучение комплексообразования других NONO донорных органических лигандов.

2. Изучение комплексных соединений  $\alpha$ -гидроксиароматических кислот с катионами металлов ограничено в основном металлокомплексами на основе салициловой кислоты. Невысокие температуры ее декарбоксилирования также позволяют предложить комплексы этого класса в качестве прекурсоров для синтеза наноразмерных оксидов металлов. Однако представляет интерес расширить класс изучаемых органических гидроксиароматических кислот и рассмотреть вопросы, связанные с комплексообразованием гидроксиароматических кислот на основе конденсированных циклов.

3. В литературе небольшое внимание уделяется квантово-химическому моделированию комплексных соединений вышеуказанных классов. В то же время моделирование пространственной и электронной структуры металлокомплексов представляет интерес для целенаправленного дизайна и синтеза соединений с заданными свойствами.

## 2. Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования в работе были использованы следующие лиганды<sup>2</sup>:



<sup>2</sup> Органические лиганды были зав. кафедрой органической химии МГУДТ д. ст.н.с. ИПХФ РАН Зюзиным И.Н.

Синтез комплексных соединений трехвалентных d- и p-металлов ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) с производными N-нитрозогидроксиламина проводили по реакции соответствующего хлорида металла с  $\text{KL}^{1-5}$ . В типичной реакции 5 мл водного раствора, содержащего 1 ммоль  $\text{MCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , при интенсивном перемешивании по каплям добавляли к 5 мл водного раствора, содержащего 3 ммоль  $\text{KL}^{1-5}$  (соотношение  $\text{M}^{3+} : \text{L}^- = 1 : 3$ ). Осадки комплексных соединений образовывались постепенно в течение 30 мин в процессе нагревания раствора на водяной бане при  $60^\circ\text{C}$ . Образовавшиеся поликристаллические комплексы выдерживали в маточном растворе в течение 1 сут, затем отделяли центрифугированием, перекристаллизовывали из этанола и высушивали в эксикаторе над  $\text{KOH}$  до постоянной массы. Выход 50–70%. Комплексные соединения железа(III) окрашены в оранжево-красные тона, соединения алюминия бесцветны, комплексы хрома(III) серо-фиолетовые.

Комплексные соединения редкоземельных элементов ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ) получали смешиванием 5 мл водного раствора, содержащего 1 ммоль нитрата редкоземельного элемента, и 5 мл водного раствора, содержащего 3 ммоль органических лигандов в виде калиевых солей (соотношение металл : лиганд = 1 : 3). Полученные маточные растворы нагревали на водяной бане в течение 2 ч, затем медленно упаривали до уменьшения объема в 2 раза. Осадки комплексных соединений выдерживали в маточном растворе в течение 1 сут, затем отделяли центрифугированием, перекристаллизовывали из этанола и высушивали в эксикаторе над  $\text{KOH}$  до постоянной массы. Выход 35–50%. Выделенные соединения слабо окрашены в цвета соответствующих катионов редкоземельных элементов.

Синтез комплексных соединений металлов с  $\text{L}^6$  и  $\text{L}^7$  осуществляли медленным смешиванием равных объемов горячих эквимольных ацетоновых растворов исходных органических соединений и обезвоженных хлоридов двухвалентных металлов на водяной бане с обратным холодильником в течение 3 ч. Осадки выдерживали в маточном растворе в течение 1 сут, отделяли центрифугированием, промывали небольшим количеством растворителя до отрицательной пробы на хлорид-ионы. Выход 25–35%.

Синтез комплексных соединений металлов с  $\text{H}_2\text{L}^8$  и  $\text{H}_3\text{L}^9$  осуществляли медленным смешиванием равных объемов горячих эквимольных ацетоновых или этанольных растворов исходных органических соединений и соответствующих неорганических солей на водяной бане с обратным холодильником. Осадки выдерживали в маточном растворе в течение 1 суток, отделяли центрифугированием и промывали небольшим количеством растворителя до отрицательной пробы на хлорид-ионы. Выход 55 – 70%.

Индивидуальность всех выделенных комплексных соединений контролировали кристаллооптическим визуальным методом.

Всего в процессе работы выделено в кристаллическом состоянии 35 не описанных ранее соединений, которым на основании химического анализа приписаны следующие брутто-формулы:  $\text{Al}(\text{L}^1)_3$ ;  $\text{Cr}(\text{L}^1)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Fe}(\text{L}^1)_3$ ;  $\text{Al}(\text{L}^2)_3$ ;  $\text{Cr}(\text{L}^2)_3$ ;  $\text{Fe}(\text{L}^2)_3$ ;  $\text{Al}(\text{L}^3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Cr}(\text{L}^3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Fe}(\text{L}^3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{La}(\text{L}^3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Nd}(\text{L}^3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Sm}(\text{L}^3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Eu}(\text{L}^3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Tb}(\text{L}^3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Er}(\text{L}^3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Al}(\text{L}^4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Cr}(\text{L}^4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Fe}(\text{L}^4)_3$ ;  $\text{La}(\text{L}^4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Sm}(\text{L}^4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Fe}(\text{L}^5)_3$ ;  $\text{La}(\text{L}^5)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Cu}(\text{L}^6)_2\text{Cl}_2$ ;  $\text{Co}(\text{L}^6)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Mn}(\text{L}^7)\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ni}(\text{L}^7)\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Cu}(\text{L}^7)\text{Cl}_2$ ;  $\text{Zn}(\text{L}^7)\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Co}(\text{L}^7)\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Al}(\text{L}^8) \cdot \text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Cr}(\text{L}^8) \cdot \text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Sm}(\text{L}^8) \cdot \text{NO}_3$ ;  $\text{Y}(\text{L}^8) \cdot \text{NO}_3$ ;  $\text{Eu}(\text{L}^9) \cdot \text{NO}_3$ ;  $\text{Pr}(\text{L}^9) \cdot \text{NO}_3$ .



Для двух соединений определены молекулярные и кристаллические структуры<sup>3</sup>. Типы координации органических лигандов и процессы комплексообразования в растворах изучены совокупностью физико-химических методов исследования<sup>4</sup> и квантово-химическим моделированием пространственного и электронного строения и спектральных характеристик органических молекул и их металлокомплексов (DFT/B3LYP).

### Глава 3. Обсуждение результатов

#### 3.1. Комплексные соединения некоторых трехвалентных металлов с производными N-алкил(бензил)нитрозогидроксиламина (дiazениум диолатами)

Изучение особенностей пространственного и электронного строения и свойств комплексных соединений металлов с органическими лигандами, содержащими diaзениум диолатные фрагменты, может быть полезным для понимания процессов взаимодействия монооксида азота с металлосодержащими центрами биологических макромолекул и, таким образом, внести определенный вклад в изучение механизма его воздействия на живые системы.

Перекристаллизацией из этанола был выделен монокристалл  $Fe(L^5)_3$  и изучена его молекулярная и кристаллическая структура (рис. 1).

Согласно РСА, атом железа(III) находится в октаэдрической координации из шести атомов кислорода трех органических лигандов  $L^5$ . Длины связей Fe–O лежат в пределах 1.985–2.018 Å. Один из трех 2-фторбензильных фрагментов в структуре  $Fe(L^5)_3$  разупорядочен по двум позициям с соотношением заселенностей 0.8 : 0.2. В кристалле слои молекул  $Fe(L^5)_3$  параллельно упакованы в стопки, короткие водородные связи между которыми отсутствуют.

В ИК-спектрах металлокомплексов с лигандами  $L^1$ – $L^5$  наблюдается заметное смещение полос поглощения NO-групп, что указывает на участие этих групп в координации металлами.

Различная степень смещения полос может быть связана с различной степенью ковалентности связи M–O.

Электронные спектры поглощения растворов калийных солей соединений  $KL^1$ – $KL^5$  весьма близки между собой и характеризуются наличием длинноволновой полосы в области 246–251 нм. При титровании растворов  $KL^1$ – $KL^5$  растворами кислот молекулы переходят из анионной формы в нейтральную, а длинноволновая полоса в электронном спектре поглощения претерпевает гипсохромный сдвиг в среднем на 18 нм (рис. 2).

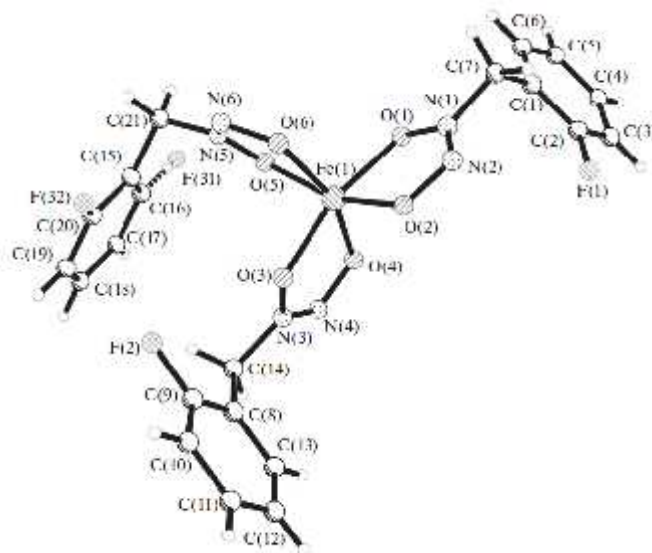
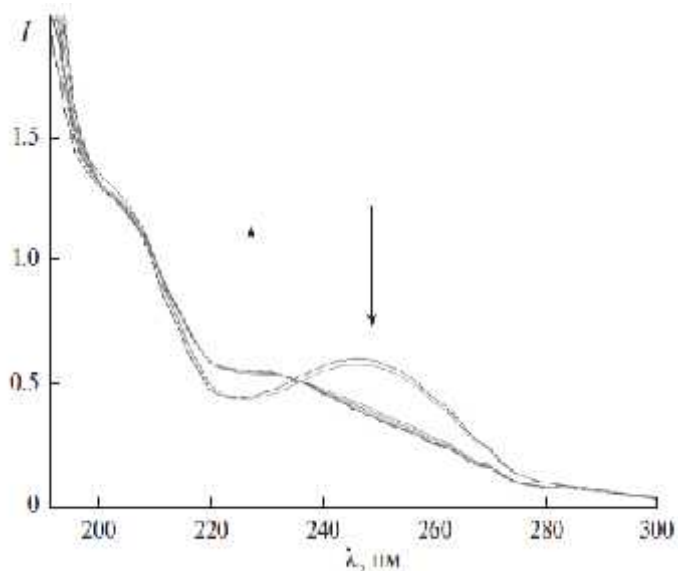


Рис. 1. Молекулярная структура  $Fe(L^5)_3$ .

<sup>3</sup> Автор благодарит к.х.н. ст.н.с. Сташа А.И. (НИИ ФХИ им. Н.Я. Карпова) за помощь в определении молекулярных и кристаллических структур соединений.

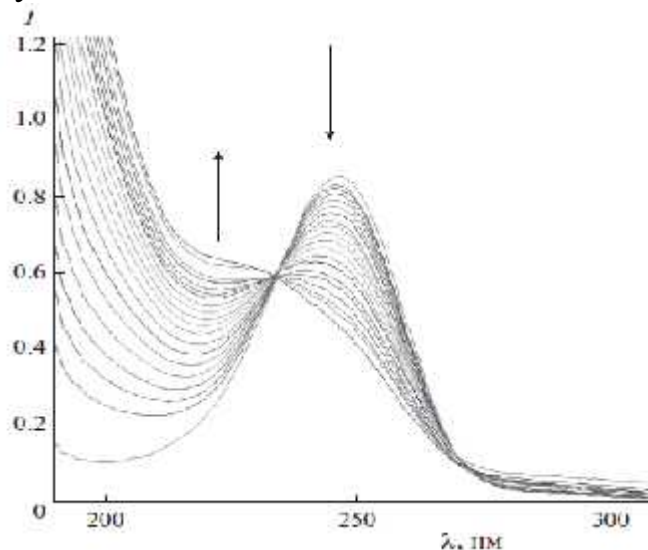
<sup>4</sup> Физико-химические исследования выполнены с использованием научного РУДН.

Гипсохромное смещение полос поглощения лигандов при добавлении солей металлов (комплексобразовании) в какой-то мере аналогично изменениям в спектрах при титровании этих же лигандов кислотами (рис. 3). Можно утверждать, что калиевые соли органических молекул ( $KL^1$ – $KL^5$ ) характеризуются практически 100%-ной ионностью связи металл–лиганд, а их нейтральные Н-формы – 100%-ной ковалентностью связи. Следовательно, гипсохромное смещение полос в электронных спектрах при комплексобразовании подтверждает, что координационные связи катионов трехвалентных металлов с лигандами  $L^1$ – $L^5$  имеют значительную степень ковалентности.



**Рис. 2.** Изменение в электронном спектре поглощения  $KL^5$  при постепенном добавлении раствора  $HCl$ .

(стрелки указывают направление изменения интенсивности полосы поглощения)



**Рис. 3.** Изменения в электронном спектре поглощения  $KL^2$  при постепенном добавлении раствора  $CrCl_3$ .

### Таблица 1.

Положение длинноволновых полос поглощения в электронных спектрах поглощения металлокомплексов  $L^1$ – $L^5$  (нм), их состав ( $ML_n$ ) и константы образования ( $lg\beta$ ).



Комплекс	Катион металлов	<i>n</i>	$\beta/\lg\beta$	$\lg\beta/n$	$\lambda_{\max}$ (ДП) KL, нм	$\lambda_{\max}$ (ДП) ML <sub>n</sub> , нм	$\Delta\lambda$ , нм
I	Al <sup>3+</sup>	3	$2.42 \times 10^{11}/11.39$	3.77	246	245	1
II	Cr <sup>3+</sup>	3	$1.07 \times 10^{15}/15.03$	5.01	246	225	21
III	Fe <sup>3+</sup>	3	$5.04 \times 10^{15}/15.70$	5.23	246	232	14
IV	Al <sup>3+</sup>	3	$2.17 \times 10^{14}/14.34$	4.78	247	245	2
V	Cr <sup>3+</sup>	3	$4.98 \times 10^{15}/15.70$	5.23	247	235	-12
VI	Fe <sup>3+</sup>	3	$7.06 \times 10^{15}/15.85$	5.29	247	238	-9
VII	Al <sup>3+</sup>	3	$2.44 \times 10^{15}/15.39$	5.13	247	243	-4
VIII	Cr <sup>3+</sup>	3	$2.58 \times 10^{15}/15.41$	5.14	247	221	-23
IX	Fe <sup>3+</sup>	3	$1.00 \times 10^{16}/16.00$	5.33	247	230	-17
X	La <sup>3+</sup>	3	$2.44 \times 10^{15}/15.39$	5.13	247	242	-5
XI	Nd <sup>3+</sup>	3	$3.12 \times 10^{15}/15.49$	5.16	247	242	-5
XII	Sm <sup>3+</sup>	3	$2.59 \times 10^{15}/15.41$	5.14	247	242	-5
XIII	Eu <sup>3+</sup>	3	$2.45 \times 10^{15}/15.39$	5.13	247	242	-5
XIV	Tb <sup>3+</sup>	3	$6.75 \times 10^{15}/15.82$	5.28	247	245	-2
XV	Er <sup>3+</sup>	3	$6.73 \times 10^{15}/15.82$	5.28	247	245	-2
XVI	Al <sup>3+</sup>	3	$3.46 \times 10^{14}/14.54$	4.85	251	247	-4
XVII	Cr <sup>3+</sup>	3	$2.31 \times 10^{15}/15.36$	5.12	251	238	13
XVIII	Fe <sup>3+</sup>	3	$1.24 \times 10^{17}/17.09$	5.69	251	243	-8
XIX	La <sup>3+</sup>	3	$8.31 \times 10^{15}/15.92$	5.31	251	245	6
XX	Sm <sup>3+</sup>	3	$1.17 \times 10^{16}/16.06$	5.35	251	247	4
XXI	Fe <sup>3+</sup>	3	$2.25 \times 10^{16}/16.35$	5.45	251	239	-12
XXII	La <sup>3+</sup>	3	$2.58 \times 10^{15}/15.41$	5.14	251	247	4

По результатам спектрофотометрического титрования построены кривые насыщения и рассчитаны составы комплексов в растворах (ML<sub>n</sub>) и константы их образования (lgβ). Результаты расчетов приведены в табл. 1.

Для объяснения величины смещения лигандных длинноволновых полос поглощения методом квантово-химического моделирования были рассчитаны заряды на атомах в комплексных соединениях (табл. 2). Как видно из табл. 2, рассчитанные заряды на атомах металлов в комплексных соединениях в случае трехвалентных металлов существенно (до 35%) отличаются от классической величины +3. Это указывает на смещение электронной плотности с органического аниона на катион металла, что приводит к уменьшению эффективного заряда на атоме и указывает на образование координационных связей значительной степени ковалентности. В случае катионов двухвалентных металлов смещение электронной плотности значительно меньше (до 25%).

При титровании растворов KL<sup>1</sup> – KL<sup>5</sup> растворами солей редкоземельных элементов гипсохромное смещение лигандных полос поглощения при комплексообразовании невелико и лежит в пределах 2 – 6 нм (табл. 1). Следует предположить высокую степень ионности связи лиганд – катион РЗЭ. К сожалению, используемые нами программы квантово-химического моделирования не позволили рассчитать заряды на этих атомах. Однако, если учесть, что катионы РЗЭ по свойствам близки к катионам щелочно-земельных металлов, можно в качестве моделей использовать комплексные соединения кальция и магния. Из табл. 8 видно, что изменение заряда на катионе кальция при комплексообразовании составляет всего 0.153 е (7.6%), а на катионе магния 0.314 е (15.7%), а смещения лигандных полос поглощения

координации практически не наблюдается.

**Таблица 2.**

*Некоторые рассчитанные заряды на атомах в комплексных соединениях двух- и трехвалентных металлов с  $L^1 - L^5$ .*

	Polyhedron	Atomic charges					
		C	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>1</sub>	O <sub>2</sub>	M
LiL <sup>2</sup>	-	-0.145	+0.132	+0.240	-0.829	-0.767	+0.935
NaL <sup>2</sup>	-	-0.144	+0.129	+0.226	-0.819	-0.747	+0.940
KL <sup>2</sup>	-	-0.145	+0.126	+0.219	-0.819	-0.743	+0.958
KL <sup>1</sup>	-	-0.308	+0.099	+0.232	-0.827	-0.720	+0.956
KL <sup>3</sup>	-	-0.147	+0.128	+0.221	-0.819	-0.741	+0.959
KL <sup>4</sup>	-	-0.150	+0.125	+0.222	-0.819	-0.738	+0.959
KL <sup>5</sup>	-	-0.144	+0.132	+0.216	-0.815	-0.748	+0.957
KL <sup>6</sup>	-	-0.149	+0.133	+0.217	-0.813	-0.738	+0.959
KL <sup>7</sup>	-	-0.154	+0.118	+0.237	-0.823	-0.727	+0.961
Mg(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub>	tetrahedron	-0.146	+0.136	+0.185	-0.753	-0.698	+1.686
Ca(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub>	tetrahedron	-0.146	+0.153	+0.245	-0.836	-0.785	+1.847
Ni(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub>	tetrahedron	-0.145	+0.145	+0.255	-0.755	-0.713	+1.500
Zn(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub>	tetrahedron	-0.148	+0.154	+0.250	-0.801	-0.766	+1.701
Zn(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub>	tetrahedron	-0.312	+0.139	+0.263	-0.804	-0.753	+1.702
Zn(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	tetrahedron	-0.148	+0.140	+0.263	-0.807	-0.755	+1.702
Zn(L <sup>4</sup> ) <sub>2</sub>	tetrahedron	-0.149	+0.143	+0.264	-0.808	-0.756	+1.702
Zn(L <sup>5</sup> ) <sub>2</sub>	tetrahedron	-0.138	+0.151	+0.254	-0.806	-0.757	+1.702
Zn(L <sup>6</sup> ) <sub>2</sub>	tetrahedron	-0.144	+0.145	+0.263	-0.806	-0.753	+1.703
Cu(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub>	square	-0.204	+0.140	+0.169	-0.652	-0.578	+1.265
Al(L <sup>2</sup> ) <sub>3</sub>	octahedron	-0.145	+0.155	+0.283	-0.741	-0.695	+2.304
Ga(L <sup>2</sup> ) <sub>3</sub>	octahedron	-0.146	+0.161	+0.271	-0.722	-0.677	+1.942

### 3.2. Комплексные соединения металлов с алкокси-NNO-азоксисоединениями

Алкокси-NNO-азоксисоединения известны с конца XIX в., но долгое время оставались малоизученными. В последнее время интерес к ним возрос в связи с обнаружением их биологической активности в качестве доноров монооксида азота и противоопухолевых препаратов. В связи с тем, что биологическое действие этих соединений обычно связано с образованием координационных комплексов с микробиогенными элементами (катионами металлов, входящих в состав живых систем), изучение процессов комплексообразования алкокси-NNO-азоксисоединений представляет определенный интерес.

В процессе работы перекристаллизацией из ацетона был выделен монокристалл  $L^7$  и определена его молекулярная и кристаллическая структура (рис. 4).

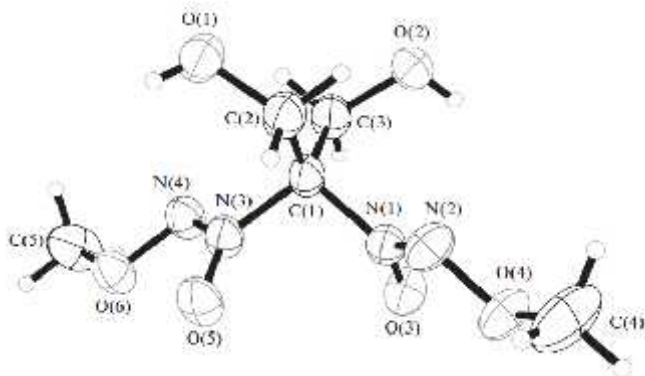


Рис. 4. Молекулярная структура  $L^7$ .

Несмотря на то, что гидроксильная группа и азоксигруппа молекулы  $L^7$  направлены в одну сторону, внутримолекулярная водородная связь не реализуется. Вместо этого соседние молекулы соединены парами прочных межмолекулярных водородных связей типа O–H...O(N) (рис. 5). Донором электронов для протона группы  $\text{CH}_2\text{OH}$  выступает N-оксидный атом кислорода соседней молекулы, что свидетельствует о его наибольшей основности, которая может реализовываться в процессе координации катионами металлов.

В ИК-спектрах поглощения органических молекул присутствуют полосы высокой и средней интенсивности, слабо разрешенные на несколько компонент в интервалах частот  $1615\text{--}1260\text{ см}^{-1}$  (для  $L^6$ ) и  $1670\text{--}1250\text{ см}^{-1}$  (для  $L^7$ ). Высокочастотные компоненты в спектре  $L^7$  можно отнести к деформационным колебаниям гидроксильных групп, соединенных посредством водородных связей. В спектрах комплексных соединений они смещаются низкочастотно на  $10\text{--}15\text{ см}^{-1}$ , что указывает на изменение характера водородных связей. Полосы средней интенсивности при  $1365\text{ см}^{-1}$  (для  $L^6$ ) и  $1363\text{ см}^{-1}$  (для  $L^7$ ) соответствуют полосам валентных колебаний групп  $\text{N}=\text{N}$ , а дублеты при  $1327/1276$  и  $1317/1294\text{ см}^{-1}$  для  $L^6$  и  $L^7$  соответственно – валентным колебаниям двух азокси-групп. При переходе к координационным соединениям полосы азогрупп претерпевают смещение в область высоких, азокси-групп – в область низких частот. Такое изменение в ИК-спектрах соответствует участию азокси-групп органических молекул в координации металлами.

В связи с тем, что монокристаллы комплексных соединений с  $L^6$  и  $L^7$  выделить не удалось, о возможном типе координации судили на основании квантово-химического моделирования на примере ряда металлокомплексов (рис. 6). Следует отметить, что в случае комплекса кобальта приводятся данные для высокоспинового комплекса  $\text{Co}(L^7)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с мультиплетностью 4, поскольку низкоспиновый комплекс с мультиплетностью 2 оказался на  $57\text{ кДж/моль}$  менее устойчивым.

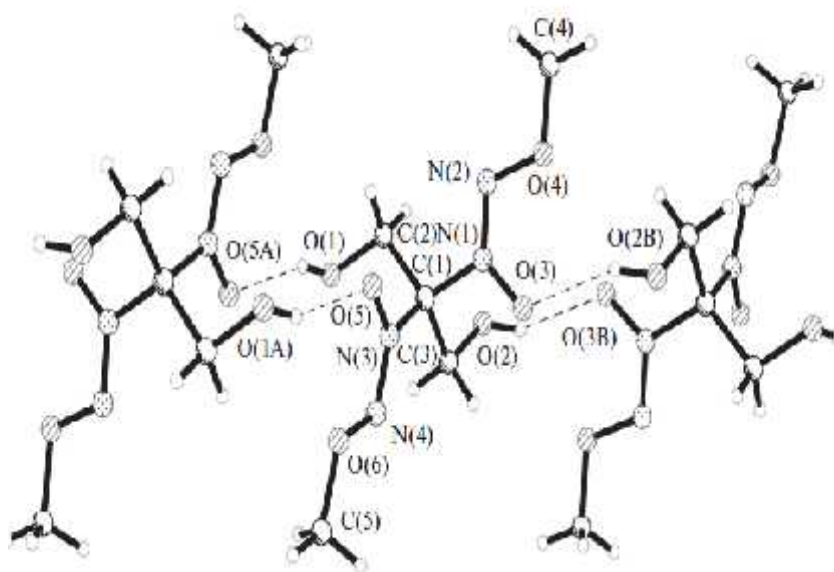


Рис. 5. Водородно-связанные цепочки в структуре  $L^7$ . Водородные связи обозначены пунктирными линиями.

Согласно рентгеноструктурному анализу, оксидазеноксидные фрагменты молекулы  $L^7$  имеют в кристаллическом состоянии Z-конфигурацию. Они практически плоские и развернуты в разные стороны относительно плоскости  $\text{N}(1)\text{C}(1)\text{N}(3)$ . Длины химических связей и валентные углы фрагментов  $\text{N}(\text{O})=\text{NO}$  мало отличаются от таковых в других геминальных алкокси-NNO-азокси-соединениях.



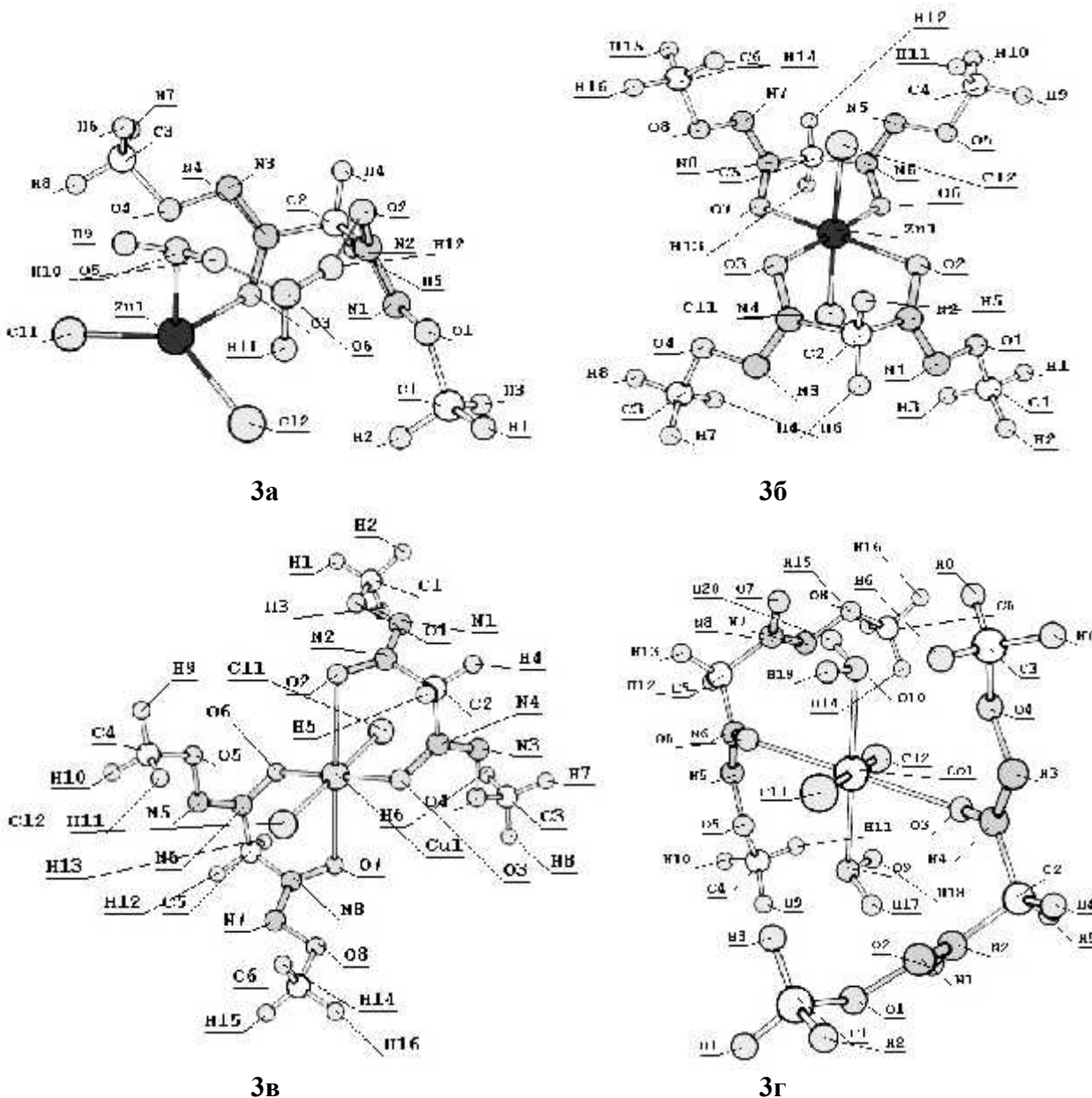


Рис. 6. Молекулярное строение комплексов  $Zn(L^7)Cl_2 \cdot 2H_2O$  (3а),  $Zn(L^7)_2Cl_2$  (3б),  $Cu(L^7)_2Cl_2$  (3в) и  $Co(L^7)_2Cl_2 \cdot 2H_2O$  (3г) по данным расчета методом DFT/B3LYP.

Из рис. 6 видно, что координационный полиэдр цинка в комплексе  $Zn(L^7)Cl_2 \cdot 2H_2O$  (3а) представляет собой искаженный тетраэдр, образованный атомом O3 молекулы  $L^7$ , двумя атомами хлора и атомом кислорода одной из молекул воды, хотя исходная геометрия комплекса предполагала наличие октаэдрического комплекса с бидентатно координированной молекулой  $L^7$ , двумя атомами хлора и двумя молекулами воды. Несвязанная с цинком молекула воды удерживается двумя ВВС.

Координационный полиэдр цинка в комплексе  $Zn(L^7)_2Cl_2$  (3б) представляет собой слегка искаженный октаэдр. Длины связей Zn-O2 и Zn-O3, достаточно близки, а углы ClZnO близки к  $90^\circ$ . Углы OZnO' и ClZnCl', близки к  $180^\circ$ , угол O2ZnO3 равен  $70^\circ$ .

Координационный полиэдр меди в комплексе  $Cu(L^7)_2Cl_2$  (3в) представляет вытянутый октаэдр. Связи Cu-O3 и Cu-Cl1, составляют 2,107 и 2,260 Å, в то время как связь Cu-O2 существенно длиннее (2,904 Å). Углы ClCuO близки к  $90^\circ$ , углы OCuO' и ClCuCl', близки к  $180^\circ$ , а угол O2CuO3 равен  $70^\circ$ .

Координационный полиэдр кобальта в комплексе  $Co(L^7)_2Cl_2 \cdot 2H_2O$  (3г) представляет собой слегка искаженный октаэдр, в вершинах которого находятся два

L6, два атома кислорода молекул воды и два атома хлора. Длина контакта Co-O2 равна 4,088 Å. То есть молекула L<sup>7</sup> является в этом комплексе монодентатным лигандом. Углы O3CoO6, O9CoO10, и C11CoCl2, близки к 180°.

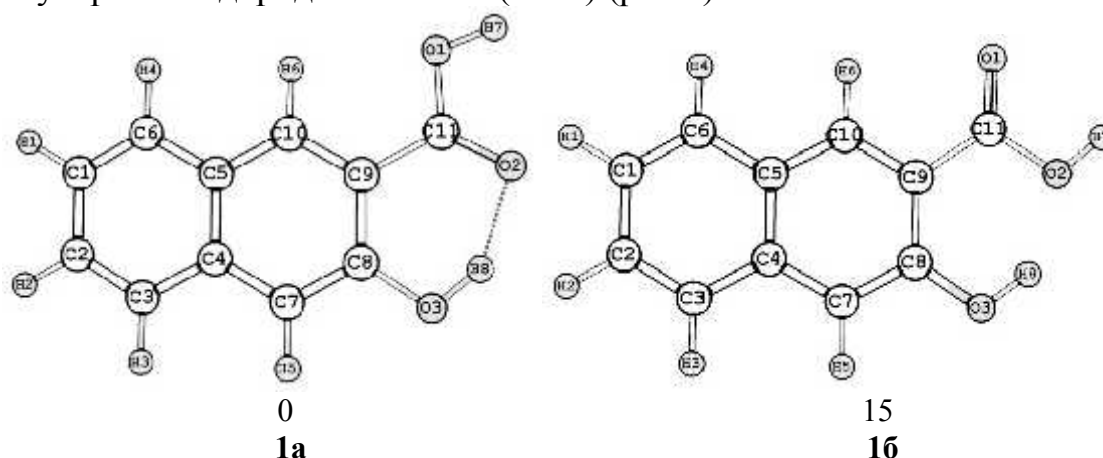
Расчеты зарядов на атомах по методу NBO показывает, что эффективные заряды на атомах цинка, меди и кобальта составляют соответственно +1,430; +1,175 и +1,434. Электронная плотность на катионы металлов преимущественно переходит с анионов хлора, а не с органического лиганда. Это может означать, что в этом случае имеет место как донорно-акцепторное, так и дативное взаимодействие иона металла и лиганда. Это тем более возможно, что, согласно расчетам, атомы O2 и O3 вносят заметный вклад в формирование как в верхней занятой, так и нижней свободной молекулярной орбитали органической молекулы.

### 3.3. Комплексные соединения трехвалентных металлов с $\alpha$ -гидроксиароматическими кислотами

Известно, что  $\alpha$ -гидроксиароматические кислоты (салициловая, пирокатехиновая,  $\alpha$ -резорциловая, флороглюциновая и другие) проявляют биологическую активность, активно используются в аналитической химии в качестве реагентов для количественного определения катионов металлов, а также в синтетической органической химии. Низкие температуры их декарбоксилирования (160 - 240°C) в сочетании с хорошими комплексообразующими свойствами приводят к тому, что металлокомплексы  $\alpha$ -гидроксиароматических кислот могут вызвать определенный интерес в качестве прекурсоров для синтеза наноразмерных частиц металлов и оксидов металлов методом термической деструкции.

Поскольку кристаллы комплексов H<sub>2</sub>L<sup>8</sup> и H<sub>3</sub>L<sup>9</sup>, пригодные для рентгеноструктурных исследований, не были получены в процессе настоящего исследования и не известны в литературе, то для оценки строения и свойств выделенных комплексов нами использованы ИК и электронные спектры поглощения. Обсуждение экспериментальных спектров дополнено квантово-химическим моделированием спектральных свойств молекул H<sub>2</sub>L<sup>8</sup>, H<sub>3</sub>L<sup>9</sup>, их анионных форм и ряда модельных комплексов.

Оптимизация геометрии H<sub>2</sub>L<sup>8</sup> показала, что наиболее устойчивой формой является форма **1a**, устойчивость которой обусловлена наличием более прочных внутримолекулярных водородных связей (ВВС) (рис 7).





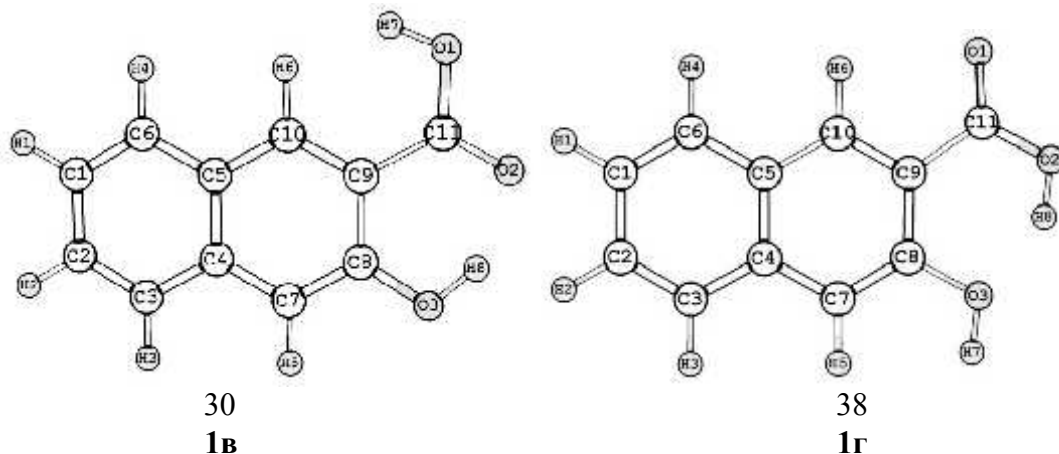


Рис. 7. Молекулярное строение конформеров 1а - 1г молекулы  $H_2L^8$  и их относительные энергии в кДж/моль.

Рассчитанные длины связей (Å) для наиболее устойчивого конформера  $H_2L^8$  и заряды на атомах в молекуле представлены на рис. 8.

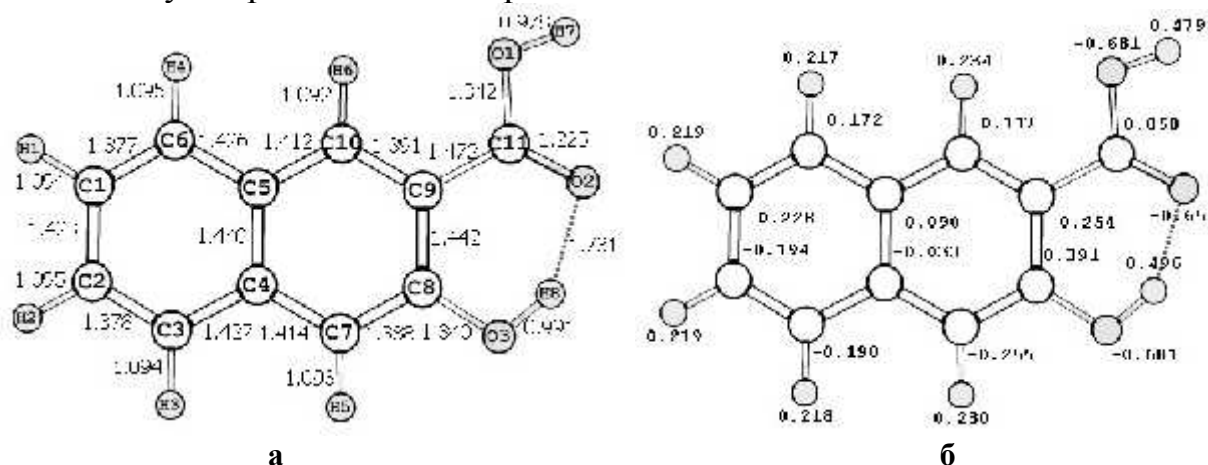


Рис. 8. Молекулярное (а) и электронное строение (б) молекулы  $H_2L^8$  (расчет методом DFT).

Из табл. 3 видно, что результаты расчета длин волн длинноволновых полос удовлетворительно согласуются с результатами экспериментального исследования, как для нейтральной формы **1а**, так и моноанионной формы **1б**. При этом нейтральная форма существует в достаточно кислых средах (при  $pH < 2$ ), а моноанионная форма существует в широком интервале  $pH$  от 3 до 12, когда начинается выпадение осадка. Дианионная форма **1в**, образование которой согласно расчетам должно сопровождаться батохромным сдвигом длинноволновой полосы поглощения, не происходит.

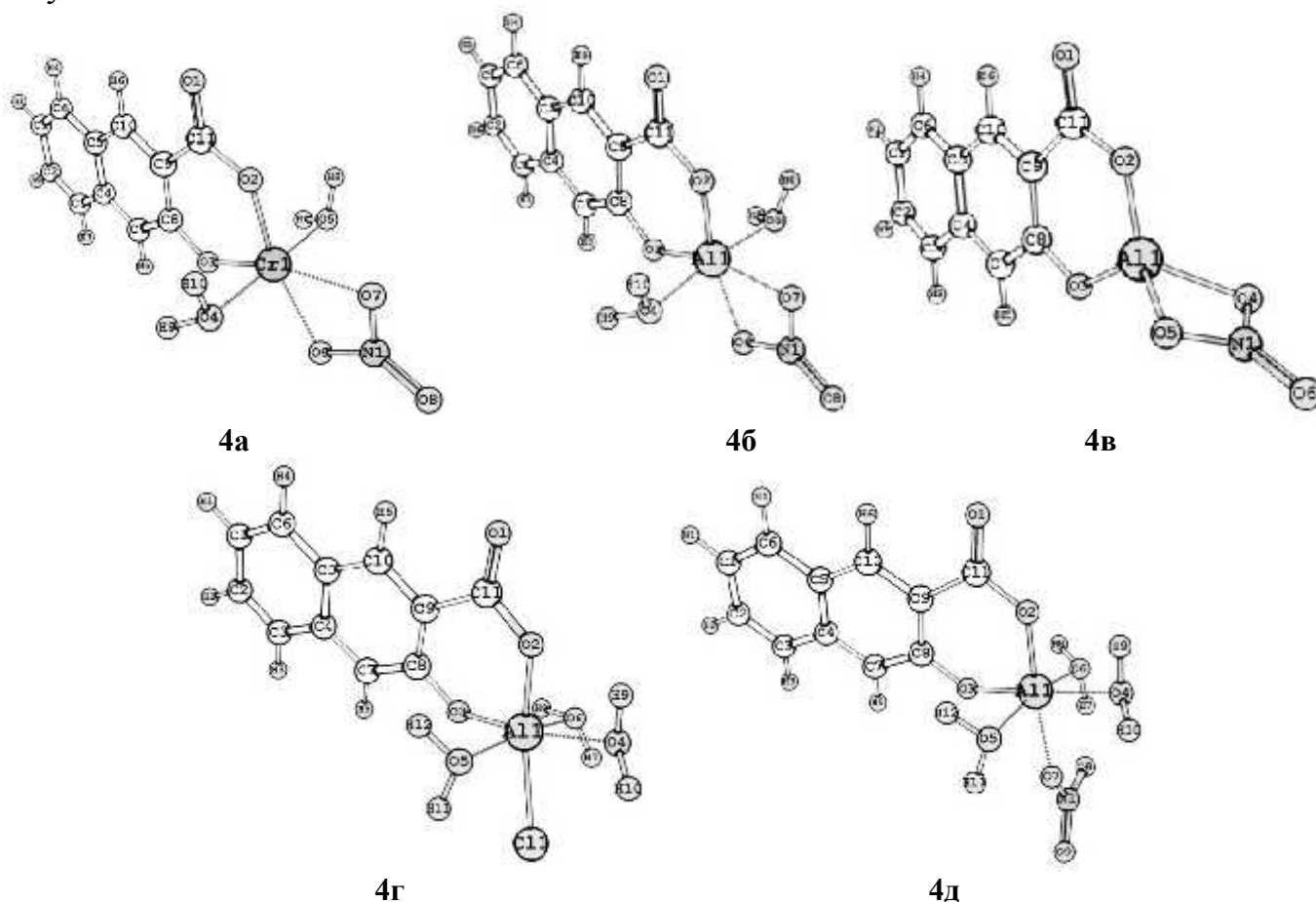
Таблица 3.

Длины волн  $\lambda$  (нм) и силы осциллятора  $f$  длинноволновых полос ЭСП по данным расчета методом TDDFT, и длины волн  $\lambda_{\text{макс}}$  (нм) и логарифмы коэффициентов экстинкции ( $\lg \epsilon$ ) длинноволновых полос ЭСП в этаноле ( $c=10^{-4}M$ ) для нейтральной (**1а**) и анионных (**1б**, **1в**) форм  $H_2L^8$

Форма	Расчет $\lambda$ , нм ( $f$ )	Эксперимент $\lambda_{\text{макс}}$ , нм ( $\lg \epsilon$ )
<b>1а</b>	339 (0,044); 310 (0,062); 269 (0,127); 262 (0,570)	342пл (4,101); 328 (4,127); 284 (4,114); 257 (4,298); 255 (4,284)

<b>1б</b>	346 (0,108); 307 (0,110); 272 (0,166); 237 (0,272)	344 (4,097); 329 (4,096); 284 (4,077); 253 (4,240)
<b>1в</b>	383 (0,169); 357 (0,080); 289 (0,127); 256 (0,218)	-

Для определения возможного строения выделенных комплексов был выполнен расчет ряда модельных комплексов, молекулярное строение которых приводится на рис. 9. Как видно, координационным полиэдром комплексов является искаженный октаэдр. Лишь в комплексе  $AlL^{\delta}NO_3$  (**4в**), который моделирует строение экспериментально выделенных комплексов, координационный полиэдр имеет вид искаженного тетраэдра. Можно, однако, предположить, что в реальном комплексе ионы металла будут повышать свое координационное число до шести за счет взаимодействия с атомами кислорода других молекул.



**Рис. 9.** Молекулярное строение комплексов  $CrL^{\delta}NO_3 \cdot 2H_2O$  (**4а**),  $AlL^{\delta}NO_3 \cdot 2H_2O$  (**4б**),  $AlL^{\delta}NO_3$  (**4в**),  $AlL^{\delta}Cl \cdot 3H_2O$  (**4г**),  $AlL^{\delta}NO_3 \cdot 3H_2O$  (**4д**).

Рассчитанные методом NBO заряды для хрома и алюминия существенно отличаются от заряда +3 для иона комплексообразователя, что указывает на существенную ковалентную составляющую связи металл – лиганд. Наибольшее отличие наблюдается для комплекса  $CrL^{\delta}NO_3 \cdot 2H_2O$  (**4а**), где заряд хрома найден равным + 1,354. Заряды на ионе алюминия больше, чем для хрома, и равны +1,963; +2,033; +1,847 и +1,997 для **4б**, **4в**, **4г** и **4д** соответственно. Это указывает на значительно меньшую долю ковалентности связи металл – лиганд.

Для интерпретации ЭСП координационных соединений соединения  $CrL^{\delta}$  с солями металлов нами методом TDDFT выполнен расчет ЭСП ряда мод

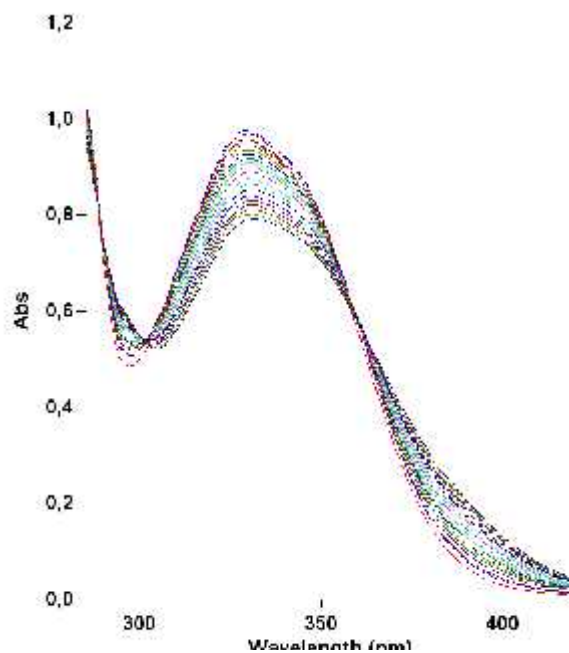
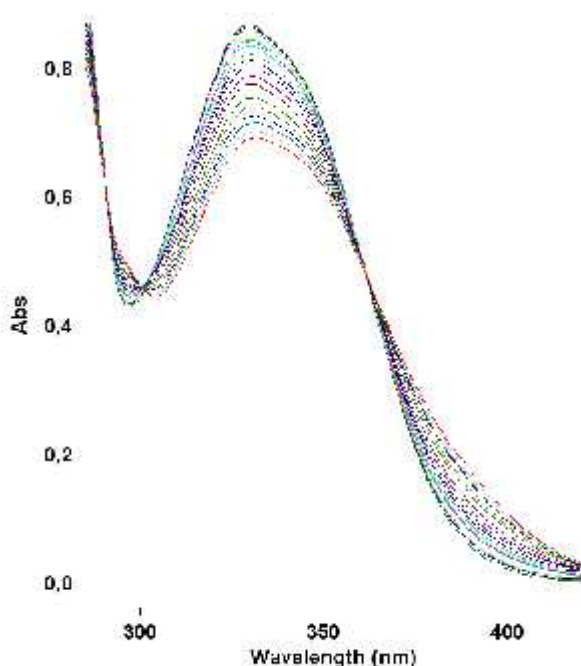
и алюминия с  $\text{H}_3\text{L}^9$ . Рассчитанные длины волн  $\lambda$  (нм) и силы осциллятора  $f$  длинноволновых полос ЭСП комплексов приведены в табл. 4. Как видно, рассчитанные ЭСП комплексов содержат интенсивные полосы (выделены жирным) в области 319 – 337 нм, которые сдвинуты гипсохромно не только относительно соответствующих полос в спектре дианионов, но и относительно полос в спектрах моноаниона и нейтральной молекулы. Поскольку лиганд  $\text{H}_3\text{L}^9$  входит в состав комплекса в виде дианиона, этот факт указывает на существенную ковалентную составляющую связи металл – лиганд. Расчет указывает также на появление сравнительно малоинтенсивных полос в области 469-457 нм, которых не было в спектрах лиганда или его ионных форм.

В экспериментальных электронных спектрах поглощения при титровании лигандов солями металлов (рис. 9, 10) наблюдается понижение интенсивности лигандных полос поглощения при практическом сохранении положения максимумов. Такое изменение в спектрах при комплексообразовании в принципе соответствует рассчитанным значениям и свидетельствует о достоверности расчетных данных.

**Таблица 4.**

*Длины волн  $\lambda$  (нм) и силы осциллятора  $f$  длинноволновых полос ЭСП по данным расчета методом TDDFT, и длины волн  $\lambda_{\text{макс}}$  (нм) для комплексов  $\text{ZnL}^9(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $\text{AlL}^9\text{NO}_3$ ,  $\text{AlL}^9(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3$  и анионных комплексов  $\text{AlL}^9(\text{NO}_3)_2^-$  и  $\text{AlL}^9(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$*

$\text{ZnL}^9(\text{H}_2\text{O})_2$		$\text{AlL}^9\text{NO}_3$		$\text{AlL}^9(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3$		$\text{AlL}^9(\text{NO}_3)_2^-$		$\text{AlL}^9(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$	
$\lambda$ , нм	$f$	$\lambda$ , нм	$f$	$\lambda$ , нм	$f$	$\lambda$ , нм	$f$	$\lambda$ , нм	$f$
457	0.003	344	0.004	<b>319</b>	<b>0.129</b>	402	0.004	369	0.004
<b>327</b>	<b>0.166</b>	<b>324</b>	<b>0.080</b>	302	0.057	<b>337</b>	<b>0.149</b>	<b>337</b>	<b>0.151</b>
315	0.028	301	0.071	294	0.004	309	0.026	314	0.006
305	0.013	275	0.061	274	0.121	281	0.268	307	0.034
278	0.094	271	0.001	264	0.009	245	0.350	281	0.231
274	0.058	258	0.622	257	0.004			245	0.347
269	0.078			249	0.487				
250	0.407								



**Рис. 9. Изменения в электронных спектрах поглощения при титровании этанольного раствора  $H_3L^9$  раствором  $Er(NO_3)_3$ .**

**Рис. 10. Изменения в электронных спектрах поглощения при титровании этанольного раствора  $H_3L^9$  раствором  $Tb(NO_3)_3$ .**

Полученные спектральные данные использовали для расчета состава и констант образования комплексов в растворах (табл. 5).

**Таблица 25.**

*Положение длинноволновых полос поглощения, состав металлокомплексов  $ML_n$  и константы их образования*

Катион металла	n		$\beta / \log \beta$		$\log \beta/n$		$\lambda_{max}$ (ДП) $ML_n$ , нм	
	1.7	1.8	1.7	1.8	1.7	1.8	1.7	1.8
$Ho^{3+}$	3	-	$3.07 \cdot 10^{18}$	-	6.16	-	351.03	330.2
$La^{3+}$	3	-	$2.37 \cdot 10^{18}$	-	6.40	-	360.05	-
$Nd^{3+}$	3	3	$5.31 \cdot 10^{18}$	$7.96 \cdot 10^{19}$	6.42	6.70	351.03	345.05
$Pr^{3+}$	3	-	$1.20 \cdot 10^{17}$	-	5.7	-	361.06	-
$Tb^{3+}$	3	3	$1.23 \cdot 10^{18}$	$1.16 \cdot 10^{18}$	6.03	6.02	354	328.98
$Y^{3+}$	3	3	$6.53 \cdot 10^{18}$	$2.56 \cdot 10^{18}$	6.27	6.48	356.02	328.98
$Yb^{3+}$	3	3	$1.18 \cdot 10^{18}$	$1.20 \cdot 10^{18}$	6.02	6.05	354.03	328.98
$Dy^{3+}$	3	3	$3.09 \cdot 10^{19}$	$9.14 \cdot 10^{19}$	6.59	6.65	360.94	330.02
$Eu^{3+}$	3	3	$2.38 \cdot 10^{18}$	$7.78 \cdot 10^{18}$	6.13	6.3	349.94	328.93
$Ce^{3+}$	3	-	$1.05 \cdot 10^{18}$	-	6.01	-	350.05	-
$Er^{3+}$	3	3	$3.52 \cdot 10^{17}$	$2.01 \cdot 10^{17}$	5.84	6.43	349.94	330.02
$Gd^{3+}$	3	3	$5.74 \cdot 10^{18}$	$2.85 \cdot 10^{18}$	6.59	6.15	351.04	328.98

### **3.4. Металлокомплексы как прекурсоры для синтеза наноразмерных частиц оксидов металлов**

Для получения наноразмерных частиц оксидов металлов 100 мг прекурсора помещали в кварцевый тигль и термостатировали при 600°C в течение различных интервалов времени (2-3 часов). В процессе плавления наблюдали потемнение смеси до темно-коричневого. Смесь помещали на стеклянную поверхность и охлаждали до комнатной температуры.

На микрофотографиях (рис. 11) видно, что после термического разложения получили оксид неодима в виде наностержней диаметром 53 нм и параллелепипеды размером 63 нм для оксида европия.



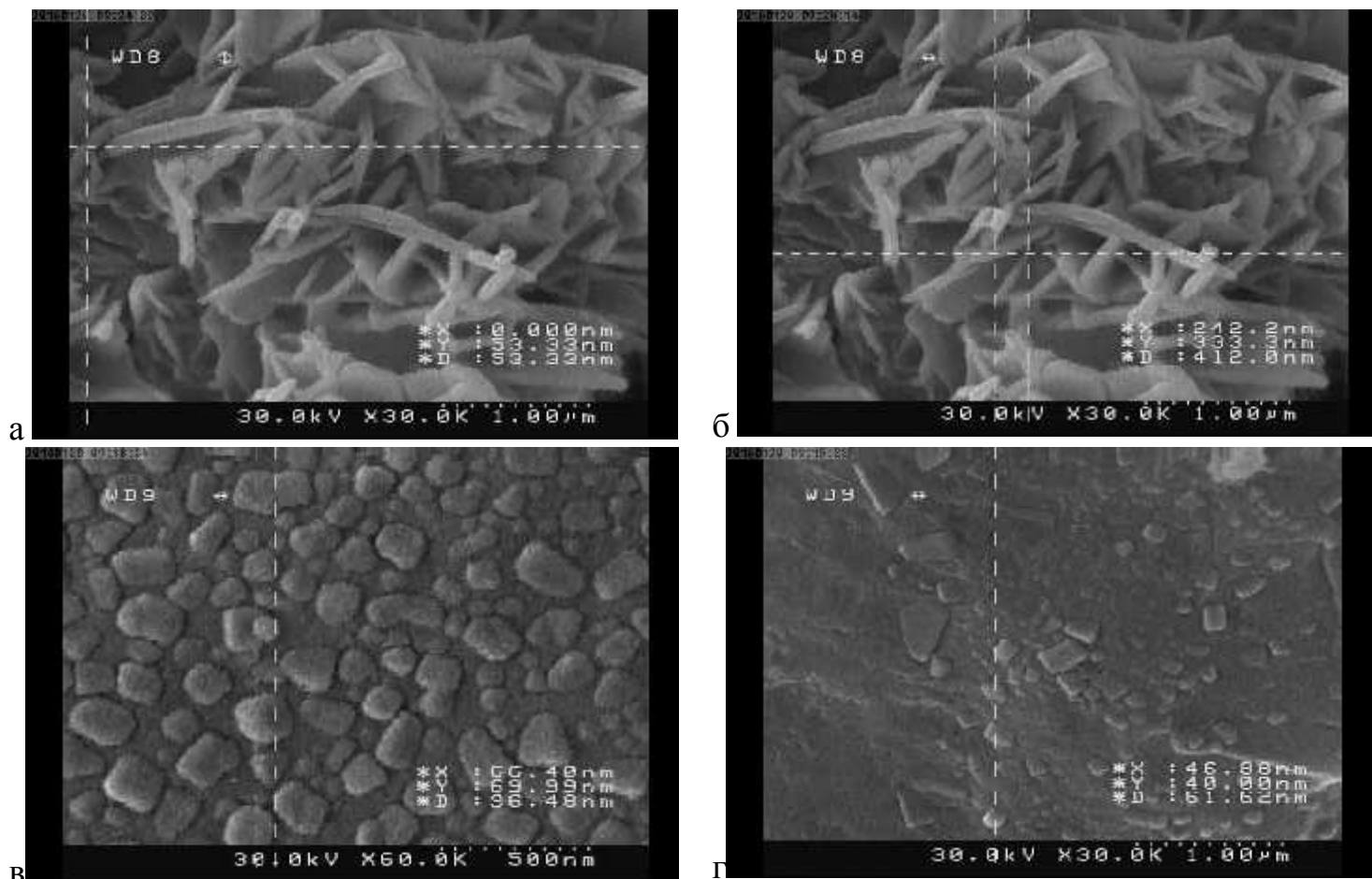


Рис. 11. Микрофотографии наночастиц, выделенных после термостатирования при 250°С прекурсоров  $Nd(L^3)_3 \cdot 3H_2O$  (а, б) и  $Eu(L^3)_3 \cdot 3H_2O$  (в, г).

Для прекурсоров на основе  $\alpha$ -гидроксиароматических кислот мы выбрали комплексные соединения  $H_3L^9$ . На первом этапе работы было проведено сравнение температуры декарбоксилирования органической молекулы с температурой декарбоксилирования модельного соединения – салициловой кислоты. Методом термогравиметрического анализа было показано, что декарбоксилирование салициловой кислоты происходит при температуре 165°С, а разложение органической части начинается при 211°С. Для  $H_3L^9$  эти температуры равны соответственно 226 и 285°С. Выдерживание комплексных соединений РЗЭ с  $H_3L^9$  при температуре 300°С в течение 1 – 3 часа не привело к получению наноразмерных частиц четкой морфологии. Таким образом, можно заключить, что лучшими прекурсорами для получения наноразмерных частиц оксидов редкоземельных элементов являются их диазениум диолаты.

## ВЫВОДЫ

1. Совокупностью физико-химических методов исследования определены состав и строение 35 не описанных ранее координационных соединений d и f-металлов с диазениум диолатами, алкокси-NNO-азоксисоединениями и  $\alpha$ -гидроксиароматическими кислотами.
2. Методом РСА установлено, что органические анионы принимают участие в координации в виде бидентатно-хелатных лигандов. Методом ИК и квантово-химическими расчетами показано, что в координации органических лигандов участвуют атомы кислорода. Проведено отнесение основных частот поглощения в ИК спектрах лигандов и комплексов.



3. Спектрофотометрическим методом изучены процессы комплексообразования в растворах, впервые определены состав и константы образования 50 комплексов в растворах. Показано, что производные N-нитрозо-N-алкил(бензил) гидроксилamina могут быть использованы для спектрофотометрического определения катионов трехвалентных металлов в растворах.
4. Совокупностью экспериментальных (РСА, ИК, ЭСП) и теоретических (квантово-химические расчеты DFT/B3LYP) методов показано, что алюминий образует с N-замещенными N-нитрозогидроксилами химические связи значительной степени ковалентности. Рассчитаны геометрические и электронные характеристики нейтральных лигандов, их ионных форм и металлокомплексов.
5. На примере лантанидных диазениум диолатных комплексов показано, что в процессе термического разложения в инертных матрицах они разлагаются с образованием наночастиц оксида лантанида, размер и форма которых определяются временем нагревания и типом матрицы.

**Основные результаты работы приведены в следующих публикациях**

1. О. В. Ковальчукова, Насрин Намичемази, А. И. Сташ, С. Б. Страшнова, И. Н. Зюзин. Комплексные соединения некоторых трехвалентных металлов с алкокси-NNO-азоксисоединениями. Кристаллическая и молекулярная структура  $C_5H_{12}N_4O_6$ . Журнал неорганической химии, 2016, том 61, № 6, с. 748–753.
2. О. В. Ковальчукова, Насрин Намичемази, Али Шейх Бостанабад, А. И. Сташ, С. Б. Страшнова, И. Н. Зюзин. Комплексные соединения некоторых трехвалентных металлов с производными N-алкил(бензил)нитрозогидроксилами. Журнал неорганической химии, 2016, том 61, № 6, с. 754–761.
3. Намичемази Насрин, Авраменко О. В., Ковальчукова О. В., Кузнецов Д. Н., Али Шейх Бостанабад, Рябов М. А. Квантово-химическое моделирование молекулярного и электронного строения 5,7-дигидрокси-4,8-диметил-2-оксо-2H-хромен-6-карбоновой кислоты и ее металлокомплексов. Бутлеровские сообщения. 2016. Т.45. №3. С. 39-46.
4. Kovalchukova Olga, Bostanabad Ali Sheikh, Ryabov Michael, Namichemazi Nasrin, Zyuzin Igor, Berikashvili Teimuraz. Computational and spectroscopic characterizations of some N-alkyl(benzyl)diazonium diolates and their metal complexes. Journal of Applied Chemical Science International. 2014. Vol. 1 [Is. 1]. pp.1-13.
5. Konstantin Kobrakov, Dmitry Kuznetsov, Sergey Bobylev, Svetlana Strashnova and Nasrin Namichemazi. Synthesis and properties of new polyfunctional organic compounds derived from 2,4,6-trinitrotoluene. In Proceedings of the 17th seminar on New Trends in Research of Energetic materials. Pardubice Czech Republic, 2014. P. 783-786.