

КОНТРОЛЬНЫЙ ПИСЬМЕННЫЙ ПЕРЕВОД НАУЧНОГО ТЕКСТА ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ

The synthesis of a new dithiophosphonic acid and its coordination properties
toward Ni(II): A combined NMR and X-ray diffraction study

(E. Alberti et al. / Polyhedron 26 (2007) 958-966)

Синтез новой дитиофосфониевой кислоты и ее координационные свойства с
ионом Ni(II): сочетание методов ЯМР и рентгеноструктурного анализа

(E. Alberti et al. / Polyhedron 26 (2007) 958-966)

Выполнил:

аспирант лаборатории ЭХС
Стрекалова Софья Олеговна

Научный руководитель:

Д.х.н., зав. лаборатории ЭХС
Будникова Юлия Германовна

Проверил:

доцент кафедры «Иностранные языки
в профессиональной коммуникации»
Казанского национального исследовательского
технологического университета
Романов Дмитрий Александрович

Синтез новой дитиофосфониевой кислоты и ее координационные свойства с ионом Ni(II): сочетание методов ЯМР и рентгеноструктурного анализа
И. Алберти, Г.А. Ардизойя, С. Бренна, Ф. Кастелли, С. Галли, А. Масперо

Аннотация

Для изучения координационных свойств нового, дианионного, S-донорного лиганда получены и исследованы методами твердотельного ЯМР (ядерный магнитный резонанс) и ЯМР высокого разрешения 4-метоксофенилдитиофосфонат (L) и дитиофосфонатная соль $(L(H_2pz))_2$, где Hpz =пиразол), которые впоследствии использовались в синтезе двух никелевых комплексов, описываемых формулами $[Ni(II)NiL_2](H_2pz)_2$ $[NiL_2](HNEt_3)_2$. Эти комплексы полностью охарактеризованы комбинацией методов ЯМР и рентгеноструктурного анализа, позволяющих обнаружить интересные структурные особенности, такие как например трудноуловимые деформации лиганда (и их влияние на магнитно-резонансные свойства на ядрах ^{31}P), вызванные различными типами водородных связей.

Ключевые слова: реагент Лавессона; дитиофосфонат; комплексы никеля; CP MAS (поперечно-поляризационное угловое вращение) ЯМР; кристаллическая структура

1. Введение

Тиофосфорные соединения представляют важный класс S-донорных лигандов. Эта категория соединений включает дитиофосфатные, дитиофосфонатные и дитиофосфинатные соединения (1, 2 и 3 соответственно на схеме 1), которые находят различные области применения в сельском хозяйстве, промышленной сфере, в качестве инсектицидов, нематоцидов или антиоксидантов в смазках и пластмассах. К тому же эти соединения универсальные лиганды, демонстрирующие широкое разнообразие координационных форм, приводящих к большому числу молекулярных и супрамолекулярных структур.

Некоторые из металлических производных используются даже в промышленности в качестве смазочных материалов и добавок. К тому же, как известно, дитиофосфонатные комплексы проявляют биологически важные свойства. В основном, тиофосфорные лиганды не являются доступными в промышленном масштабе: на сегодняшний день представлено лишь несколько научных работ по их синтезу. Дитиофосфаты, 1, и дитиофосфонаты, 2, можно легко получить из димеров Лавессона $[S_2P(p-C_6H_4OMe)]_2$ (4, схема 2), поскольку, в соответствующих условиях при нуклеофильной атаке происходит реакция раскрытия цикла. Несмотря на то, что синтез и характеристики тиофосфорных

лигандов и их нескольких производных с переходными металлами полностью описаны, о химии дитиофосфониевых кислот известно очень мало. Поэтому первые металлические комплексы дитиофосфонатов были получены недавно.

Наш интерес к координационной химии дитиофосфонатных лигандов сподвигнул нас к исследованию синтеза и свойств новых, дианионных, S-донорных лигандов и их координационных свойств с переходными d^8 металлами. Поэтому, в дальнейшем, в этой работе представляется удобным синтетический подход к использованию дитиофосфонатных производных, таких как соль $L(H_2pz)_2$ (5, Hpz =пиразол), и их Ni(II) комплексов $[NiL_2](H_2pz)_2$ (7) и $[NiL_2](HNEt_3)_2$ (8). Их интересные структурные особенности были выявлены сочетанием методов порошковой дифракции с высоким разрешением и твердотельным ЯМР.

2 Результаты и обсуждения

2.1. Синтез, характеристика и свойства растворов соединений 5 и 6

После того как суспензию димера Лавессона $[S_2P-(p-C_6H_4OMe)]_2$ (4, схема 2) в толуоле обработали большим избытком пиразола (Hpz) над атмосферой азота, выпал белый порошок (5, схема 3, шаг 1), который на основе элементного анализа, ИК и спектроскопии высокого разрешения был охарактеризован как аддукт между пиразолом и дитиофосфониевой кислотой (H_2L) с формулой $H_2L \cdot 2HPz$. Хотя, наличие множества мультядерных участков связывания кислотного протона (N участки на pz фрагменте и S, O участки на дитиофосфонатном лиганде) не исключает присутствия различных таутомеров, таких как биспиразолиновая соль $L(H_2pz)_2$, или других участков, в которых атом водорода локализован между выше описанными N, O, S акцепторами.

Обнаружено, что продукт 5 на воздухе переходит из белого порошка в темную жидкость. Почему это происходит до сих пор не ясно. С помощью рентгеновской порошковой дифракции определили высокую кристалличность порошка, однако, период полураспада $t_{1/2}$ составил чуть больше 4 часов, судя по профильному анализу дифрактограмм в течение времени (Рис.1). ГХ-МС (газовая хроматография масс – спектрометрия) измерения выделенной газовой фракции не дали никакой заключительной информации, в результате чего вопрос остается открытым. Тем не менее кристаллические следы рентгеновской дифракции (собранные на воздухе в стандартном режиме Брэгга-Брентано) являются слишком сложными для неэмпирического структурного анализа; между прочим, это согласуется с присутствием двух типов ячеек в ассиметрической

решетке кристалла, о чем свидетельствуют данные твердотельного ^{31}P ЯМР (смотри ниже).

В ИК спектре твердого образца 5, записанного в вазелине, наблюдаем широкий абсорбционный пик в области 1869 см^{-1} , вызванный сильными водородными связями типа P-O-H-N, включающими дитиофосфониевую кислоту и гетероароматическое кольцо.

Спектр ^{31}P ЯМР соединения 5 содержит 1 синглет в области 78,6 м.д. (см. таблицу 1). При этом наблюдается химический сдвиг на 30 м.д. в более сильные поля по сравнению с сигналом дитиофосфонатного лиганда, предполагающий присутствие относительно высоко заряженной (дианионной) формы L для 5, находящегося, таким образом, по крайней мере, в растворе в виде биспиразолиновой соли 5 общей формулой $L(\text{H}_2\text{pz})_2$. При понижении температуры до 183 К в спектре ^{31}P ЯМР наблюдается единственный уширенный сигнал при 86,2 м.д., указывающий на то, что система при комнатной температуре находится в состоянии быстрого обмена и что при понижении температуры скорость обмена уменьшается незначительно. К сожалению, соответствующий спектр ^1H ЯМР при низкой температуре не может быть использован для более подробного (детального) изучения этого процесса из-за усложнения сигналов в ароматической области (в области ароматических протонов). При комнатной температуре в спектре ^1H ЯМР соединения 5 (в d_6 -ацетоне) наблюдаются два мультиплета при 7,9 и 7,1 м.д. от протонов арильных групп, один синглет при 3,8 м.д. для остатков OMe групп и два сигнала при 7,7 и 6,3 м.д. соответствующие протонам пиразольного фрагмента. Исчезновение сигнала при изотропном обмене с D_2O подтверждает правильность присвоения сигнала при 10,3 м.д. кислым (N-H) протонам.

Структура соединения 5 также была доказана спектром ^{13}C ЯМР (записанным при комнатной температуре в ацетоне), в котором наблюдаются, помимо сигналов фенильных атомов углерода, только два резонанса для гетероцикла при 105,0 и 133,6 м.д. отнесенных к C(4) и C(3)/C(5) соответственно. Это исключает любую возможность образования P-N связи.

На основе спектральных наблюдений могут быть исключены межмолекулярные водородные связи в растворе между аддуктами и, учитывая данные элементного анализа, подразумевается наличие двух молекул пиразола в молекуле дитиофосфониевой кислоты.

Факт того, что N-пиразолил-4-метоксифенил – фосфинамидодитиолат пиразолия не был получен при взаимодействии пиразола только с реагентом Лавессона, в данной статье приписывается специфическим электронным свойствам этого гетероцикла. Действительно, молекулу пиразола можно считать «гибридной», так как неподеленная

электронная пара на N(2) делает ее нуклеофильной, в то время как ароматическая природа превращает ее в хорошо уходящую группу.

Для того чтобы изучить роль Нrz в реакции с соединением 4, новый синтез был проведен в безводной среде. Хорошо известно, что алифатические амины легко реагируют с димерами Лавессона, образуя стабильную Р-N связь. Поэтому новое производное 6 удалось выделить, после проведения сухой реакции между реагентом Лавессона и избытком пиразола под атмосферой азота при 70⁰С. Соединение 6 было определено как 4-метокси-фенилфосфоаминодитиолат пиразолиновой соли (схема 2) на основе данных ЯМР спектроскопии высокого разрешения. В спектре ³¹Р ЯМР, записанном при комнатной температуре в d₆-ацетоне наблюдается острый пик в области 72,8 м.д., соответствующий наличию атома фосфора непосредственно связанного с азотом. В присутствии воды соединение 6 легко гидролизуется с образованием соединения 5, что подтверждается спектром ³¹Р ЯМР соединения 6, записанного (в d₆-ацетоне) под атмосферой азота после добавления нескольких капель воды. В этом спектре наблюдается кроме сигнала N-связанного атома фосфора новый пик в области 78,1 м.д., соответствующий атому фосфора при Р-О связи в соединении 5. По истечении 30 минут наблюдается сигнал только при 78,1 м.д. Эти спектроскопические данные свидетельствуют о том, что в реакции между соединением 4 и пиразолом первоначально происходит реакция раскрытия кольца в результате нуклеофильной атаки реагентом Лавессона гетероцикла с образованием соединения 6.

В присутствии воды лабильное соединение 6 легко гидролизуется с образованием более стабильного производного 5 (схема 3, шаг 2). Предполагаемая химическая природа соединения 6 также была подтверждена твердотельной ³¹Р ЯМР спектроскопией, которая описывается ниже.

2.2 Изучение соединений 5 и 6 твердотельной ЯМР спектроскопией

Из-за отсутствия подходящих образцов для изучения стандартным методом рентгеновской дифракции, соединения 5 и 6 были проанализированы методом твердотельной ЯМР спектроскопии для получения информации о структуре. В спектре ³¹Р СPMAS ЯМР соединения 5 (рис. 2а, табл.1) наблюдаем два отчетливых (одиночных) пика при 97,3 и 94,5 м.д., со сдвигом на 20 м.д. в область слабых полей относительно единственного сигнала в спектре ЯМР в растворе (78,6 м.д. в ацетоне). Эти различия в химических сдвигах между спектрами в растворе и твердом состоянии также свидетельствуют в пользу присутствия эффекта упаковки, вероятно из-за наличия водородных связей между дитиофосфониевой кислотой и пиразолом.

Химические сдвиги пиков в твердом состоянии согласуются с предыдущими исследованиями, в которых сообщалось о наличии Р-О сигналов, резонирующих в области 95-110 м.д.. Расщепление ^{31}P сигналов на два пика подтверждается спектром ^{13}C CPMAS, в котором одиночные сигналы О-метил- (OCH_3) (около 55 м.д.) и Р-ипсо (около 160 м.д.) атомов углерода разделены на два пика каждый. К сожалению, крайние пики в ароматической области перекрываются, что не позволяет однозначно идентифицировать сигналы пиразола. Однако, хорошо известно, что в твердом состоянии для пиразола характерны 3 отдельных пика при 138,7 м.д. (C3), 107,0 м.д. (C4), 128,8 м.д. (C5). Очевидно отсутствие пиков в области 128 м.д. в спектре соединения 5, что, по всей вероятности, предполагает отсутствие в образце 5 свободных пиразолов. Таким образом, в соответствии с выше изложенными результатами ИК спектроскопии, можно предположить присутствие сети водородных связей в твердом состоянии.

Наличие расщепления ^{31}P и ^{13}C пиков может быть связано либо с возникновением различного химического окружения фосфора, существующего в единой кристаллической фазе, либо с совместным присутствием различных кристаллических форм в образце. На основе схожих интенсивностей (приблизительно 1:1) первая гипотеза кажется наиболее привлекательной. Наличие двух кристаллических форм в образце исключается кроме того экспериментом, в котором соединение 5 получено быстрым охлаждением реакционной смеси до 273 К после фильтрации. Спектр ^{31}P этого продукта полностью идентифицирует соединение 5, в то время как в спектре ^{31}P SPE, записанном с коротким временем задержки между сканами, наблюдается дополнительный пик при 89,9 м.д.. Результаты SPE эксперимента показали усиление резонанса на этих ядрах с коротким временем релаксации, $T_{1\rho}$, то есть, атомы фосфора обладают различной динамикой, отвечающей за пики в CPMAS спектре (в данном случае два пика при 97,3 и 94,5 м.д.). Предполагается, что новый пик при 89,9 м.д. может принадлежать аморфной фазе, образование которой преимущественно происходит при быстром охлаждении, как и ожидалось, при медленной кристаллизации 5 наблюдается отсутствие сигнала в спектре ^{31}P SPE. Кроме того, наличие двух пиков при 97 и 94 м.д. с одинаковой относительной интенсивностью, исключает одновременное существование двух кристаллических фаз.

С целью охарактеризовать соединения с Р-N связью методом твердотельного ЯМР, 6 перекристаллизовали с использованием безводного толуола, тем самым изменяя плотность образца, из вязкого в твердое состояние, подходящее для использования в роторе спектрометра. В спектре ^{31}P ЯМР наблюдаются 2 пика при 97,2 и 94,4 м.д. соответствующие соединению 5, который легко образуется при гидролизе 6.

Однако, дополнительный пик при 82,2 м.д. в спектре ^{31}P ЯМР (рис. 3б), который на основании величины химического сдвига определен как атом фосфора Р-Н связи в соединении 6, подтверждает существование интермедиата с Р-Н связью.

2.3 Синтез и спектроскопические характеристики соединений 7 и 8

Несмотря на то, что оба производных 5 и 6 могут рассматриваться как гибкие многоцелевые лиганды, из-за низкой стабильности 6, изучались только координационные свойства соединения 5.

После того, как к суспензии 5 в ацетонитриле добавили $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, образовалось фиолетовое вещество, которое на основе элементного анализа и спектральных данных было определено как $[\text{NiL}_2](\text{H}_2\text{Pz})_2$ (7). В ИК спектре 7 (в вазелине) наблюдаем одну широкую полосу при 1870 см^{-1} , вызванную наличием сильных водородных связей Р-О-Н-Н вида (как подтверждается полное определение структуры смотри ниже).

В спектре ЯМР ^{31}P 5 в растворе присутствует один уширенный пик около 85 м.д., тогда как, при понижении температуры до 183 К появляются два острых пика при 82,0 м.д. и 80,4 м.д., что позволяет предположить, что при низких температурах достигается состояние медленного обмена. Эти различные свойства 7 могут объясняться взаимопревращениями между цис- и транс- изомерами.

В спектре ^1H ЯМР наблюдаются два мультиплетных сигнала при 8,1 и 7,1 м.д. (фенильные протоны), синглет при 3,9 м.д. (метоксо протоны) и один уширенный пик при 4,2 м.д., относящийся к кислому протону. При комнатной температуре протоны пиразола не проявляются, вероятно, потому, что эти сигналы настолько уширены, что сливаются с фоновой линией, предположительно, из-за быстрого обмена интермедиатов в пиразоле.

При 163 К в спектре ^1H ЯМР соединения 7 появляются новые сигналы: один триплет при 6,5 м.д. и один дублет при 8,1 м.д., присвоенные протонам гетероароматического кольца. Это указывает на то, что процесс распада существенно замедляется при 163 К. Главную роль в снижении скорости этого процесса может сыграть возможное образование сильных водородных связей (Р-О-Н-Н типа) даже в растворе. Это действительно подтверждается тем фактом, что при комнатной температуре после добавления нескольких капель дейтерированной воды, сигналы пиразола не появились. Очевидно, что присутствие ^2H ядер, в отличие от ^1H , так же замедляет процесс распада, как и понижение температуры. Сходный изотопный эффект был рассмотрен недавно.

С другой стороны, после проведения реакции между 5 и $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в присутствии триэтиламина образовался коричневый осадок, который на основе элементного анализа, а также ИК и ^1H ЯМР спектроскопии был определен как $[\text{NiL}_2](\text{Et}_3\text{NH})_2$ (8), что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа, представленными ниже. Соединение 8 также может быть получено из 7 в присутствии триэтиламина, являющегося более основным третичным амином по сравнению с пиразолом.

В спектре ^{31}P ЯМР соединения 8 в метаноле- d_4 наблюдается один синглет при 69,4 м.д., в то время как, при уменьшении температуры до 173 К появляются два острых пика при 73,7 и 72,2 м.д. Аналогично тому, что наблюдалось для 7, медленный обмен наблюдается при 173 К, что позволяет обнаружить взаимопревращения между цис- и транс- изомерами.

В спектре ^1H ЯМР соединения 8 в ацетоне- d_6 наблюдаются два мультиплетных сигнала при 8,3 и 6,7 м.д. (фенильные протоны), синглет при 3,8 м.д. (метоксо протоны) и два мультиплетных сигнала при 3,2 и 1,3 м.д., относящийся триэтиламмонийному аниону. При понижении температуры до 173 К изменений спектральных особенностей не произошло.

Спектры ^{31}P ЯМР CP/MAS для никелевых комплексов 7 и 8 дают синглетные пики при 77,3 и 59,7 м.д. соответственно. Такая большая разница химических сдвигов может быть связана с двумя различными, но в то же время схожими, эффектами: сильное P–O–N–N взаимодействие и электронная реорганизация фрагментов RPS_2O с различной гибридизацией и характером двойной связи P=O. Эти едва различимые эффекты в дальнейшем будут рассмотрены при обсуждении результатов рентгеноструктурного анализа. Обнаружение индивидуального пика для обоих комплексов указывает на то, что в структуре присутствует только один фосфорный остаток, и, что данный комплекс может располагаться вблизи элемента кристаллографической симметрии. Это также предполагает, что оба образца кристаллизуются в уникальной изомерной форме, а также в соответствии с кристаллографическими особенностями, который идентифицируют транс-изомер.

2.4 Кристаллическая и молекулярная структура комплексов 7 и 8

Комплексы 7 и 8 кристаллизуются в триклинную пространственную структуру P1. Асимметричный блок образовавшейся структуры включает ион $\text{Ni}(\text{II})$, находящийся около кристаллографического центра инверсии, один фосфодитиолатный лиганд (L) и

один пиразольный фрагмент. Не имеет значения, является ли пиразольный фрагмент нейтральной H_{pz} молекулой, пиразольным катионом (H_2pz^+) или промежуточной формой, так как расширенная сеть водородных связей показывает, что кислотные водородные атомы являются общими и в твердом, и в другом D-H...A состоянии. Также в комплексе 8 присутствует centrosимметричный комплекс $[NiL_2]^{2+}$, соединенный с каждой стороны с одним триэтиламмонийным катионом водородными связями. Как можно видеть на рис. 4 и 5, в комплексах 7 и 8 металлический центр тетракоординирован в квадратно-плоской структуре четырьмя атомами серы, принадлежащих двум различным лигандам L. Таким образом, в обоих соединениях L фрагмент действует как S,S'-хелатный лиганд, соответственно длина связей Ni-S примерно $2,22 \text{ \AA}$ и аналогичные углы S-Ni-S составляют примерно 88° и 92° (Таблица 2). В обоих $[NiL_2]^{2+}$ комплексах, 4-метоксифенил и оксо заместители у каждого атома фосфора принимают трансположение по отношению к средней плоскости, индивидуализированной фрагментом NiS_2P_2 , в соответствии с наблюдениями ^{31}P ЯМР СPMAS уникального изомера и магнитно эквивалентных ядер P.

В комплексе 7 пиразольный лиганд не скоординирован с металлоцентром. Тем не менее, оба атома азота образуют водородные связи длиной примерно $2,65 \text{ \AA}$ с оксо заместителями лигандов L, принадлежащих к двум разным, соседним $[NiL_2]^{2+}$ комплексам (рис. 6). Наличие таких водородных связей подразумевает небольшое (пока что статистически значимое) удлинение расстояния связи P-O, составляющее $1,538(2) \text{ \AA}$ в комплексе 7 против $1,502(2) \text{ \AA}$ в комплексе 8. Стоит отметить, что даже в комплексе 8 оксо заместители образуют водородные связи длиной приблизительно $2,7 \text{ \AA}$ с атомом азота соседнего триэтиламмонийного катиона. Другой номер (и тип) P=O-H-N связей в соединении 7 и соединении 8 (таблица 1), таким образом, влияет на местное электронное распределение в P = O фрагменте; это также уравнивается небольшим удлинением (около 0,01, т.е. 10R) связи P-S; эти едва уловимые эффекты могут быть, вероятно, ответственны за сдвиг пика ^{31}P в отрицательную область в спектре СPMAS соединения 7 (по отношению к спектру соединения 8), как указано выше.

Как заметно на рис. 6 и благодаря дитопической природе катионов пиразолия, присутствующие в соединении 7 межмолекулярные взаимодействия генерируют мономерные цепи в 101 направлении. В противоречии, не длинная цепь не может существовать в соединении 8, и присутствуют centrosимметричные молекулы, каждая из которых окружена двумя триэтиламмонийными катионами.

Словарь терминов

1	ability	способность	251	latter	последний
2	absence	отсутствие	252	lead	свинец
3	accommodate	вместить	253	lean	опираться, наклоняться
4	acidity	кислотность	254	less	меньше
5	acquire	приобретать	255	level	уровень
6	act	выступать, действовать	256	ligand	лиганд
7	active	активный	257	light source	источник света
8	addition	прибавка, добавка	258	linear	линейный
9	adjacent	соседний	259	lipophilic	липофильный
10	adopt	принимать	260	liquid	жидкость
11	advantage	преимущество	261	loss	потери
12	affect	влиять, воздействовать	262	lower rim	нижний обод
13	affinity	сродство	263	lubricant	смазка, пластификатор
14	afford	давать, иметь возможность	264	luminescent	люминесценция
15	agreed	согласованный	265	magnitude	величины, масштаб, размер
16	agricultural	сельскохозяйственный	266	maltitude	множество, большое число
17	allow (v)	допускать, разрешать, давать	267	management	управление
18	already	уже	268	match	совпадать
19	alteration	изменение	269	membrane	мембрана
20	aminolysis	аминолиз	270	method	метод
21	among such	среди таких	271	methodology	методология
22	amount	количество	272	mild	легкий
23	analysis	анализ	273	mode	способ, вид, форма
24	angle	угол	274	modulate	модулировать
25	anion	анион	275	moiety	фрагмент

26	antagonize	противодействие	276	moisture	влажность
27	antioxidant	антиоксидант	277	mole	моль
28	appearance	появление, внешний вид	278	monomer	мономер
29	application	применение	279	mononuclear	моноядерный
30	appropriate	соответствующий	280	movement	движение, передвижение
31	approximately	приблизительно	281	multinuclear	многоядерный
32	aqueous	водный	282	multiple	многократный
33	arrangement	композиция	283	narrow	узкий
34	array	масса, множество	284	nature	природа, сущность, характер
35	arthritis	артрит	285	nearby	соседний
36	aspect	вид, сторона, аспект	286	necessary	необходимо
37	assess	оценивать	287	nerve	нервы, мужество, сила
38	astatine	астат	288	network	сеть, цепь, схема
39	attach	присоединять	289	obtain	получать
40	attachment	вложение	290	occupy	занятый
41	attributable	обусловлены	291	occurrence	вхождение
42	available	доступный	292	operate	работать
43	average	средний, усреднять	293	opposite	противоположность
44	background	фон, задний план	294	optical	оптический
45	band	группа, полоса, диапазон	295	overal	полный
46	base	основание	296	overlapping	перекрывание
47	base-mediated	щелочной	297	overpotential	перенапряжение
48	basicity	основность	298	oxidation	окисление
49	behave	поступать, вести себя	299	packing effect	эффект упаковки
50	binding	связывание	300	pairing	спаривание
51	bioassay	биоанализ	301	parameter	параметр
52	boost	повышение, продвигать	302	partially	частично

53	boron	бор	303	participation	участие
54	branched	разветвленный	304	particle	частица
55	brief	краткий, сжатый	305	passivating	пассивация
56	broad	широкий	306	pathway	путь, направление
57	bulk	объем	307	pattern	схема, шаблон
58	caesium	цезий	308	peak	пик
59	capable	способный	309	perform (v)	выполнять
60	capped	удивленный	310	performance	эффективность
61	carrier	переносчик, носитель, транспортёр	311	perition	конкуренция
62	carry out	осуществлять, выполнять	312	phase	фаза
63	case	доказательство, версия, случай	313	photoluminescence	фотолюминесценция
64	catalyst	катализатор	314	picrate	пикрат
65	cation	катион	315	pile	накапливать
66	chain	цепь, сеть	316	plane	плоскость
67	challenge	проблема	317	plastic	пластмасса
68	change	изменение	318	plasticiser	смазка, пластификатор
69	characteristic	характеристика, черта	319	plasticizer	пластификатор
70	charged	загруженный	320	plotted	построены
71	circuits	схемы	321	pollution	загрязнение
72	close vicinity	непосредственной близости	322	polymeric	полимерный
73	closeness	близость	323	potent	Сильный, мощный
74	coated	наносить, покрывать	324	potential	потенциал
75	coefficient	коэффициент	325	powder	порошок
76	colourless	бесцветный	326	power	сила
77	combined	комбинированный, объединенный	327	precipitate	осадок
78	commercially	в промышленных	328	preference	предпочтение

		масштабах			
79	community	сообщество, объединение	329	preliminary	предварительный
80	comparatively	сравнительно	330	prepare (v)	готовить, при-, под-
81	competitive	конкурентный	331	presence	наличие
82	complete	полный	332	presume	предполагать, полагать
83	complex	комплекс	333	prevent	предотвратить
84	compose	состоять	334	preventing	предотвращающий
85	compound	соединение	335	previously	предварительно, ранее
86	comprise	включать в себя	336	primary	первичный
87	computations	вычисления	337	prior	предшествующий
88	concentration	концентрация	338	proceed	продолжать
89	conclude	заклучить	339	profile	профиль, контур, очертание
90	concomitant	сопутствующий	340	promote	способствует
91	condensation	конденсация	341	prone	склонный
92	condition	условие	342	properties	свойство
93	conductivity	проводимость	343	protein	протеин
94	confer	наделять	344	prove	доказывать
95	confirm	подтвердить	345	proven	доказанный, испытанный
96	conformation	конформация	346	provide	обеспечивать
97	conjunction	сопряжение	347	pump	насос
98	connection	взаимодействие	348	purpose	цель
99	consecutive	последовательный	349	push	продвигать, выдвигать
100	consequent	результат	350	quantitatively	количественно
101	considerably	значительно	351	quench	тушение
102	consistency	состав, консистенция	352	quinone	хинон
103	consistent	последовательный, постоянный	353	radial	радиальный

104	constituent	составляющая	354	radii	радиус
105	constriction	сокращение	355	range	диапазон
106	contain	содержать	356	rapidly	быстро
107	content	состав,	357	rate	скорость
108	convenient	удобный	358	rather	достаточно, довольно
109	conventional	стандартный	359	ratio	отношение
110	convergent	сходящийся	360	raw	сырой
111	conversion	превращение	361	react (v)	взаимодействовать, влиять
112	cooperatively	совместно	362	receptor	рецептор
113	core	ядро	363	recognition	распознавание
114	corroborating	подтверждающий	364	reductive	восстановление
115	coulometry	кулонометрия	365	reference	ссылка, указание
116	crosslink	перекрестная связь	366	reflecting	отражающий
117	crown ether	кроун эфир	367	regard	рассматривать, касаться
118	crucial	ключевой	368	relay	перенос
119	crystal	кристалл	369	relevant	обоснованный, соответствующий
120	current	ток	370	remain	остаток
121	curves	графики, кривые	371	remarkable	замечательный, удивительный
122	cyclisation	циклизация	372	removal	удаление
123	data	данные	373	render	оказывать, предоставлять, передавать
124	decrease	уменьшение	374	replacement	замена, замещение
125	defend	отстаивать	375	report	сообщать
126	deficient	недостаток	376	repulsive	отталкивание
127	deformation	искривление, искажение	377	require (v)	нуждаться, требуется
128	delay	задержка, промедление	378	resembling	похожий
129	dendrimer	дендример	379	reside	находится

130	density	плотность	380	resistant	стойкий
131	deposit (v)	вносить	381	resolution	разрешение
132	deposition	осаждение, отложение	382	respond	реагировать
133	derivative	производный	383	response	отклик, реакция
134	describe	описывать	384	result	результат
135	desert	оставлять, покидать	385	retain	сохранять, удерживать
136	desolvation	десольватация	386	retention	сохранение
137	detection	детектирование	387	reusable	многоразовый
138	determination	определение	388	reveal (v)	показать, обнаружить, раскрыть
139	different	различный	389	reversible	обратимый
140	diffuse	диффузный, рассеянный	390	robustness	прочность
141	dimension	измерение	391	rod	прут
142	discrete	отдельный	392	route	путь, направление
143	discriminate	различать	393	rule out	исключать
144	display	проявлять, демонстрировать	394	salt	соль
145	disposition	расположение	395	sample	образец, пробовать, выбирать
146	distal	периферический	396	scaffold	платформа
147	distinct	отдельный	397	scale	масштаб, шкала
148	distort	искаженный	398	scope	сфера
149	distribution	распределение	399	selectivity	селективность
150	diversity	разнообразие	400	semiconductor	полупроводник
151	drastic condition	жесткие условия	401	sensor	сенсор
152	drop (v)	понижать, исключать, снижать, опускаться	402	separation	разделение
153	dropwise	по каплям	403	sequences	последовательность
154	dry (v)	сушить, сохнуть	404	serve	служить, работать, подавать

155	durable	прочный	405	shared	разделять
156	dyes	красители	406	sharp	острый
157	effort	усилие	407	shell	раковина, снаряд
158	electrode	электрод	408	shift	сдвиг
159	electrolysis	электролиз	409	shuttling	перенос
160	electrolyte	электролит	410	signalling	сигнальный
161	employment	занятие, использование	411	significant	значительный
162	encircling	окружение	412	similarity	сходство
163	ensure	обеспечить	413	simulation	моделирование
164	environment	окружение, среда	414	site	участок
165	equilibrium	равновесие	415	slight	незначительный
166	ester	эфир	416	slightly	немного, слегка, едва
167	estimate	оценка	417	slightly worse	несколько хуже
168	ether	эфир	418	slope	время отклика
169	evidence	доказательство, основание	419	slope	наклон, крутизна, угловой коэффициент
170	evolution	выделение	420	slow down	замедлять
171	examine	исследовать	421	slow	медленный
172	example	пример	422	soft	мягкий
173	excess	избыток	423	solid state	твердое состояние
174	excitation	возбуждение	424	solution	растворитель
175	exert	оказываться	425	solve	решать, объяснять, разрешать
176	exhibit	показывать, выставлять	426	source	источник
177	existence	наличие	427	spatial	пространственный
178	experiment	эксперимент	428	species	вид, разновидность
179	explanation	объяснение	429	specifically	конкретно
180	explore	исследовать	430	spectroscopy	спектроскопия
181	explosive	взрывчатое вещество	431	spectrum	спектр

182	expose	подвергать	432	speculation	расчет
183	exposure	подверженность	433	splitting	расщепление, расслаивание
184	extensive	обширный	434	spontaneously	спонтанно
185	extent	распространять	435	square	квадрат
186	extracted	извлеченный	436	square-planar	плоско-квадратный
187	extraction	экстракция	437	stability	стабильность
188	extreme peak	крайний пик	438	step	шаг, реакция
189	fabricate	изготовлен	439	stereoisomer	стереоизомер
190	facilitate	возможность	440	sticky	вязкий, липкий
191	fashion	форма, конфигурация	441	stire	перемешивание
192	favouring	способствование	442	strength	прочность
193	feature	характеристика, черта	443	stretching	растягивание
194	field	область	444	structure	структурап
195	film	пленка	445	substantiated	обоснованный
196	flexibility	гибкость	446	substituent	заместитель
197	fluorescent	флуоресценция	447	subtle	тонкий
198	for the last few years	за последние несколько лет	448	subunit	субъединица
199	form (v)	формировать	449	suggestion	предположение
200	formation	образование	450	suitable	соответствующий
201	frequency	частота	451	superior	лучший
202	fully	полностью	452	support	поддержка, обеспечение
203	function	функция	453	supramolecular	супрамолекулярный
204	functionalised	функционализированный	454	surpasse	превосходить
205	further	далее	455	susceptible	чувствительный
206	gain	выгода, усиление	456	suspended	взвешенный
207	generate	генерировать, выдавать	457	switchable	переключаемый
208	grade	степень, очистка	458	synthetic	синтетический

209	grid	сетка	459	tendency	склонность, тенденция
210	group	группа	460	thus	таким образом
211	hard	жесткий	461	tissue	ткани, слой
212	hazardous	опасный, рискованный	462	to be of interest	представлять интерес
213	hindrance	помеха	463	to be pushed away	отталкиваться
214	hollow	полость	464	to elucidate	для выяснения
215	however	однако, тем не менее	465	trace	след
216	hydrogen	водород	466	trace (v)	проследить
217	illimination	удаление	467	transform	преобразовывать
218	immiscible	несмешивающийся	468	transition	переходный
219	important	важный	469	treat (v)	рассматривать, лечить
220	impose	налагать, навязывать	470	treatment	лечение, отношение, подход
221	improvement	улучшение	471	treatment	обработка
222	in order to investigate	для того чтобы исследовать	472	tunable	настраиваемый
223	include	включать в себя	473	turn	обратиться, направить
224	inclusion	введение, включение	474	turnover	оборот
225	incorporation	включение	475	tweezers	твизер
226	increase	увеличивать	476	type	тип
227	indeed	в самом деле	477	uncrowded	незаполненный
228	induce (v)	побуждать, вынуждать, вызывать	478	undetectable	необнаружимый
229	industrially	в промышленном отношении	479	undergo	претерпевать
230	inflammation	воспаление	480	unfavourable	невыгодный
231	influence	влияние	481	unit	единица, элемент
232	initiate	инициировать	482	unsaturated	ненасыщенный
233	insertion	включение	483	upon	после, на
234	inspire	вдохновлять, внушать	484	upper rim	верхний обод

235	intact	неповрежденный, нетронутый	485	value	значение
236	integrity	целостность	486	various	различный
237	interaction	взаимодействие	487	versatile	разновидность
238	interface	поверхность	488	versus	в сравнении с
239	interference	вмешательство, помехи	489	vessel	сосуд
240	intermediate	интермедиат	490	vide infra	видимая область
241	investigating	расследование	491	violet	фиолетовый
242	involvement	участие	492	waste	потери
243	ionophore	ионофор	493	wave	волна
244	irradiation	облучение	494	wavelength	длина волны
245	irrespective	независимый	495	well-bring	общее состояние
246	irreversible	необратимый	496	wet	влажность, сырость
247	isomerisation	изомеризация	497	whithin	в пределах, в течение
248	junction	переход, связь	498	widespread	широко распространенный
249	labile	лабильность	499	X-ray	рентгеновские лучи
250	lateral	боковой	500	yield	выход