АМІРХАНОВ ОЛЕКСІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ. Назва дисертаційної роботи: "СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ МОНО- ТА ГЕТЕРОБІЯДЕРНИХ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК НА ОСНОВІ N-ТРИХЛОРАЦЕТИЛАМІДОФОСФАТІВ"

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА

ШЕВЧЕНКА

ХІМІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра неорганічної хімії

На правах рукопису

Амірханов Олексій Володимирович

УДК 546.65+546.56+539.26+535.37

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ МОНО- ТА ГЕТЕРОБІЯДЕРНИХ

КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК НА ОСНОВІ

N-ТРИХЛОРАЦЕТИЛАМІДОФОСФАТІВ

02.00.01 – неорганічна хімія

Дисертація

на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

 Науковий керівник –

доктор хімічних наук,

професор Фрицький І.О.

Київ-2015

2

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ...................................................... 5

ВСТУП ....................................................................................................... 6

РОЗДІЛ 1 Координаційні сполуки металів з бідентатно-хелатуючими

лігандами. Дослідження 3d-4f-гетерометалічних комплексів –

перспективних багатофункціональних матеріалів ........................................ 12

1.1. Бідентатно-хелатуючі ліганди в сучасній координаційній хімії та

новітніх технологіях ......................................................................................... 12

1.2. Порівняльний аналіз координаційно-хімічних властивостей βдикетонів та їх гетерозаміщених аналогів ...................................................... 22

1.3. Комплекси 3d-металів з основами Шиффа як будівельні блоки

для створення 3d-4f-гетерометальних систем ................................................ 39

1.4. Короткі висновки ............................................................................. 53

РОЗДІЛ 2 Синтез лігандів фосфорильного типу та координаційних

сполук на їх основі ............................................................................................ 55

2.1. Вихідні речовини ............................................................................. 55

2.2. Методи дослідження синтезованих сполук ................................... 55

2.2.1. ІЧ-спектроскопія ........................................................................... 56

2.2.2. ЯМР-спектроскопія ....................................................................... 56

2.2.3. Електронна спектроскопія ........................................................... 56

2.2.4. Мас-спектрометрія ........................................................................ 56

2.2.5. Елементний аналіз ........................................................................ 57

2.2.6. Рентгенофазовий аналіз ................................................................ 57

2.2.7. Рентгеноструктурний аналіз ........................................................ 57

2.2.8. Люмінесцентна спектроскопія. .................................................... 57

2.3. Синтез лігандів ................................................................................. 58

2.4. Синтез простих солей на основі фосфорильованих амідів .......... 59

2.5. Синтез монометальних координаційних сполук .......................... 60

2.5.1. [Ln(HA)3(NO3)3] ............................................................................. 60

2.5.2. [LnA3(Ph3PO)] ................................................................................ 61

3

2.5.3. [LnA2(Ph3PO)2](BPh4) .................................................................... 62

2.5.4. [LnA2(HMPA)3](BPh4) ................................................................... 64

2.6. Синтез гетеробіметальних координаційних сполук ..................... 65

2.6.1. [Zn(Ve)La(X)2(Ac)] та [Zn(Vp)La(X)2(Ac)] ................................. 67

2.6.2. [Ni(Vp)(MeOH)LaX2(Ac)] ............................................................. 69

2.6.3. [Zn(Ve)LaА2(Ac)] та [Zn(Vp)LaА2(Ac)] ...................................... 70

2.6.4. [Ni(Ve)LnA(NO3)2] ........................................................................ 71

2.7. Короткі висновки ............................................................................. 72

РОЗДІЛ 3 Дослідження біс(N, N`-диметиламідо) (N``-

трихлорацетил)-триамідофосфату (НА) та моноядерних координаційних

сполук лантаноїдів на їх основі ....................................................................... 73

3.1. Будова та спектральні властивості «вільного» ліганду НА та його

натрієвої солі ...................................................................................................... 73

3.2. ІЧ-спектральні дослідження нітрат вмістних комплексів

лантаноїдів з лігандом НА у молекулярній формі [Ln(HA)3(NO3)3] ............ 75

3.3. ІЧ-, ЯМР-спектральні та люмінесцентні дослідження

молекулярних координаційних сполук, що містять трифенілфосфіноксид

[LnA3(Ph3PO)] .................................................................................................... 78

3.3.1. Молекулярна будова комплексу [HoА3(Ph3PO)] ....................... 80

3.4. ІЧ- та ЯМР-спектральні дослідження трифенілфосфіноксид

вмістних комплексів катіонного типу [LnA2(Ph3PO)2](BPh4) ....................... 82

3.5. ІЧ- та ЯМР-спектральні дослідження катіонних координаційних

сполук з гексаметилфосфортриамідом [LnA2(HMPA)3](BPh4) .................... 84

3.6. Короткі висновки ............................................................................. 85

РОЗДІЛ 4 Гетеробіядерні 3d-4f координаційні сполуки, що містять

фосфортриамідні ліганди та основи Шиффа .................................................. 88

4.1. Спектральні дослідження та встановлення будови

гетеробіядерних комплексів складу: [Zn(Ve)LnX2(Ac)], [Zn(Vp)LnX2(Ac)]

та [Ni(Vp)(MeOH)LnX2(Ac)] основі HX ......................................................... 91

4

4.1.1. ІЧ-, ЯМР- спектральні, люмінесцентні та мас-спектрометричні

дослідження координаційних сполук на основі HX ...................................... 91

4.1.2. Будова 3d-4f координаційних сполук на основі HX ................. 98

4.1.2.1. Молекулярна будова комплексів [Zn(Vp)LaX2(Ac)] та

[Zn(Vp)EuX2(Ac)] .............................................................................................. 98

4.1.2.2. Молекулярна будова комплексу [Zn(Ve)LaX2(Ac)] ............. 102

4.1.2.3. Молекулярна будова комплексу [Ni(Vp)(MeOH)LaX2(Ac)] 105

4.2. Спектральні дослідження та встановлення будови

гетеробіядерних комплексів [Zn(Ve)LnA2(Ac)], [Zn(Vp)LnA2(Ac)] та

[Ni(Ve)LnA(NO3)2] на основі HА ................................................................... 109

4.2.1. ІЧ-, ЯМР- спектральні, люмінесцентні та мас- спектрометричні

дослідження координаційних сполук на основі HА .................................... 109

4.2.2. Будова 3d-4f координаційних сполук на основі HA ................ 118

4.2.2.1. Молекулярна будова комплексів [Zn(Ve)LaA2(Ac)] та

[Zn(Ve)EuA2(Ac)]............................................................................................. 118

4.2.2.2. Молекулярна будова комплексу [Ni(Ve)LaA(NO3)2] ........... 126

4.3. Короткі висновки ........................................................................... 130

РОЗДІЛ 5 Каталітична активність гетеробіядерних комплексів

[Zn(Vp)LnX2(Ac)] та [Ni(Vp)(MeOH)LnX2(Ac)] комплексів на основі HX 133

5.1. Досліджувані гетеробіядерні комплекси як потенційні

каталізатори. .................................................................................................... 133

5.2. Методика дослідження каталітичних властивостей ................... 136

5.3. Механізм та кінетичне рівняння процесу гомогенного каталізу.140

5.4. Обговорення отриманих результатів ........................................... 142

ВИСНОВКИ ........................................................................................... 153

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ............................................. 156

ДОДАТКИ ............................................................................... 187

5

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

НА біс(N, N`-диметиламідо) (N``-трихлорацетил)-

триамідофосфат

НХ біс(N, N`-диетиламідо) (N``-трихлорацетил)-

триамідофосфат

Н2Ve основа Шиффа, одержана при взаємодії 1 моля

1,2-диаміноетану з 2 молями o-ваніліну

Н2Vp основа Шиффа, одержана при взаємодії 1 моля

1,3-диамінопропану з 2 молями o-ваніліну

РЗЕ рідкісноземельні елементи

КАФ карбациламідофосфати

acac ацетилацетон

phen 1,10-фенантролін

dipy 2,2'-дипіридил

4,4'-dipy 4,4'-дипіридил

bipyr 2,2'-біпіримідин

o-bpe 1,2-біс(2-піридил)етилен

p-bpe 1,2-біс(4-піридил)етилен

HMPA гексаметилфосфорамід

КП координаційний поліедр

КС координаційні сполуки

КСф координаційна сфера

КЧ координаційне число

ЦА центральний атом

ІЧ інфрачервона спектроскопія

РСтА рентгеноструктурний аналіз

ЯМР ядерний магнітний резонанс

КА квадратна антипризма

ДТП двохшапкова тригональна призма

ДМФА диметилформамід

ДМСО диметилсульфоксид

МеОН метанол

і-PrOH ізопропіловий спирт

ЕСП електронні спектри поглинання

ЕСДВ електронні спектри дифузного відбивання

ESI-MS електроспрей мас-спектрометрія

6

ВСТУП

Актуальність теми.

Координаційні сполуки металів з бідентатно-хелатуючими лігандами

вже знайшли важливе місце в сучасних технологіях. Найбільш яскраві

приклади – застосування комплексів на основі широковідомих β-дикетонів

в оптичних квантових генераторах, при екстракційному розділенні

сумішей лантаноїдів, в якості люмінесцентних зондів, реагентів зсуву в

ЯМР спектроскопії та ін.

Гетерозаміщення вуглецевих атомів функціонального фрагменту

β-дикетонів – один із шляхів пошуку нових лігандних систем з новими цінними властивостями. Так, заміна ланцюгу хелатуючого вузла O-C-C-C-O

на O-C-N-P-O призвела до створення нового класу лігандів –

карбациламідофосфатів (КАФ), які мають ряд цінних властивостей, що не

притаманні β-дикетонам. Наявність у складі КАФ лігандів фосфорильної

групи, що має високу спорідненість до йонів f-металів, робить вивчення їх

комплексів з лантаноїдами особливо привабливим. Сфери застосування

координайних сполук лантаноїдів різноманітні та багаточисленні: ядерні

технології, найновіші галузі електроніки, біологія та медицина. Роль цих

металів та комплексів на їх основі постійно зростає, і ця тенденція,

напевно, збережеться і в майбутньому.

Координаційне оточення іонів лантаноїдів у комплексах має значний,

інколи визначальний вплив на їх спектральні властивості. Наприклад,

встановлено, що для ефективного переносу енергії збудження на іон

лантаноїду та отримання високих люмінесцентних характеристик

одержаних сполук необхідна наявність у лігандів світопоглинаючої

здатності (так званий, ефект «антени»).

Гетерометалічні 3d-4f координаційні сполуки в останні роки

викликають підвищений інтерес дослідників, що пов’язано з можливістю

7

створення на їх основі поліфункціональних магнітних, люмінесцентних,

нелінійно оптичних, каталітичних матеріалів та гетерометальних

покриттів. Тому важливим і актуальним постає завдання по розробці

простих та зручних методів синтезу таких комплексів. Попередні

дослідження координаційних сполук лантаноїдів з β-дикетонатними

лігандами та їх структурними аналогами показали, що

внутрішньокомплексні трис-сполуки складу [LnL3] є координаційно

ненасиченими і здатні приєднувати додаткові ліганди. Використання

комплексу 3d-металу в якості додаткового ліганду дозволяє отримувати

нові гетеробіядерні 3d-4f комплекси.

З урахуванням вищезгаданого, всеохоплююче вивчення моно- та

гетеробіядерних координаційних сполук лантаноїдів на основі бідентатнохелатуючих карбациламідофосфатних лігандів, встановлення зв’язку між

їх будовою та властивостями відкриває широкі можливості для створення

матеріалів для сучасних технологій, і є, безумовно, актуальним.

Зв’язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційну роботу виконано у рамках систематичних досліджень

координаційних сполук РЗЕ з фосфорилвмісними лігандами, які

проводяться на кафедрі неорганічної хімії Київського національного

університету імені Тараса Шевченка у відповідності з науководослідними держбюджетними темами «Синтез та дослідження

координаційних сполук» (номер державної реєстрації 0101U002161),

«Синтез, просторова будова та функціональні властивості нових

координаційних сполук та нанокомпозитів» (номер державної

реєстрації 0106U005889), «Синтез неорганічних та координаційних

сполук для створення нових функціаналізованих матеріалів» (номер

державної реєстрації 0111U006260).

8

Мета і задачі дослідження. Метою даної роботи було пошук,

синтез нових лігандів, вивчення їх координаційно-хімічних

властивостей, одержання на їх основі нових моно- та гетероядерних

комплексів, встановлення спектрально-структурних кореляцій,

дослідження каталітичних властивостей.

Основні задачі дослідження:

1. Провести дослідження координаційно-хімічних властивостей

нового КАФ ліганду – біс(N, N`-диметиламідо) (N``-

трихлорацетил)-триамідофосфату (НА –

CCl3C(O)N(H)P(O)(NMe2)2);

2. Одержати моно- та гетероядерні комплекси лантаноїдів з цинком

та нікелем на основі КАФ лігандів

трихлорацетиламідофосфатного типу;

3. Встановити особливості будови нових моно- та гетеробіядерних

(3d-4f) координаційних сполук на основі

трихлорацетилзаміщених лігандів КАФ типу, дослідити їх

спектральні властивості;

4. Оцінити можливість практичного застосування гетеробіядерних

комплексів в якості гомогенних каталізаторів гідролізу

фосфоестерів.

Об’єкти дослідження: біс(N, N`-диметиламідо) (N``-трихлорацетил)-

триамідофосфат, біс(N, N`-диетиламідо) (N``-трихлорацетил)-

триамідофосфат, трифенілфосфіноксид, гексаметилфосфотриамід,

моноядерні комплекси лантаноїдів з фосфорильними лігандами,

гетеробіядерні комплекси лантаноїдів з цинком та нікелем (ІІ), що містять

основи Шиффа.

Предмет дослідження: будова, спектральні та каталітичні

властивості одержаних комплексів.

9

Методи дослідження: ІЧ-, ЯМР (31Р та 1Н), електронна,

люмінесцентна спектроскопії, мас-спектрометрія, елементний та

рентгеноструктурний аналіз.

Наукова новизна одержаних результатів. Синтезовано 55 нових

координаційних сполук, у тому числі 29 гетеробіядерних. Досліджено

спектральні характеристики одержаних комплексів, для деких з них

вивчено каталітичні властивості. Методом повного рентгеноструктурного

аналізу встановлено будову нового КАФ ліганду та 8 нових

металокомплексів. Показано, що використання додаткового нейтрального

ліганду – трифенілфосфіноксида - для доповнення координаційно

ненасичених комплексів лантаноїдів на основі біс (N, N`-диметиламідо)

(N``-трихлорацетил)-триамідофосфату сприяє інтенсивній люмінесценції

одержаних сполук. Вперше проведено дослідження каталітичних реакцій

гідролізу внутрішньомолекулярної трансестерифікації активованого

фосфодіестеру (синтетичного аналога РНК) 2-(оксипропіл)-пнітрофенілфосфату (HPNP) в присутності біядерних комплексів на основі

Zn(ІІ)-La(ІІІ), Zn(ІІ)-Eu(ІІІ), Zn(ІІ)-Lu(ІІІ), Ni(ІІ)-La(ІІІ), Ni(ІІ)-Eu(ІІІ),

Ni(ІІ)-Lu(ІІІ) і показано, що синтезовані гетеробіядерні комплекси є

ефективними каталізаторами.

Практичне значення одержаних результатів. Результати

проведених досліджень розширюють базу даних щодо методів синтезу,

хімічних та фізико-хімічних властивостей координаційних сполук на

основі амполідентатних лігандів карбациламідофосфатного типу.

Дослідження спектральних властивостей синтезованих

координаційних сполук на основі трихлорацетилзаміщенних лігандів

карбациламідофосфатного типу та трифенілфосфіноксида, свідчать про

перспективність використання таких систем для створення люмінофорних

матеріалів.

10

Синтезовані 3d-4f гетеробіядерні координаційні сполуки можуть

бути використані для отримання на їх основі каталізаторів та

люмінесцентних матеріалів.

Особистий внесок здобувача. Основний обсяг експериментальних

досліджень та інтерпретація одержаних результатів виконані здобувачем

особисто. Постановку мети і задач дослідження та заключний аналіз

одержаних результатів виконано спільно з науковим керівником

д.х.н., проф. І.О. Фрицьким. Спектри люмінесценції записані за сприянням

доктора П. Гавришевської (Вроцлавський університет, Польща).

Дослідження методом ESI мас-спектрометрії проведені спільно з доктором

Л. Ширвель (Вроцлавський університет, Польща). Рентгеноструктурні

дослідження виконані разом із науковою групою

д.х.н., проф. О.В. Шишкіна (к.х.н. І.С. Коновалова, к.х.н. В.В. Дьяконенко,

НТК «Інститут монокристалів» НАН України). Дослідження каталітичних

властивостей синтезованих сполук виконано спільно з

к.х.н. Л.В. Пєнковою та магістром Т. Ющенко. Синтез деяких моноядерних

координаційних сполук здійснено за допомогою магістра І.О. Марченко. В

обговоренні окремих результатів брали участь доктор Й. СвятекКозловська (Вроцлавський університет, Польща), к.х.н., с.н.с. Т.Ю. Слива,

к.х.н. В.О. Труш, к.х.н. Є.А. Труш, к.х.н. О.В. Мороз, к.х.н. К.О. Знов’як,

д.х.н., проф. В.М. Амірханов (Київський національний університет імені

Тараса Шевченка МОН України).

Апробація роботи. Результати дисертаційної роботи були

представлені на вітчизняних та міжнародних наукових конференціях: на 5-

й Всеукраїнській конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми

хімії» (Київ, 2004), на XVI Українській конференції з неорганічної хімії

(Ужгород, 2004), на XXII Міжнародній Чугаєвській конференції з

координаційної хімії (Кишинів, Молдова, 2005), на 11-й Всеукраїнській

11

конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2010),

на Міжнародній конференції «First international conference on luminescence

of lanthanides, ICLL-1» (Одеса, 2010), на спільній науковій конференції з

хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка та

Університету Поля Сабатьє «VI International Chemistry Conference

“Toulouse – Kyiv”» (Тулуза, Франція, 2011), на XVIІІ Українській

конференції з неорганічної хімії (Харків, 2011), на спільній науковій

конференції з хімії Київського національного університету імені Тараса

Шевченка та Університету Поля Сабатьє «VII International chemistry

conference “Kyiv-Toulouse”, (Київ, 2013).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано

6 статей та тези 8-ми доповідей на вітчизняних та міжнародних наукових

конференціях.

Структура та об’єм дисертації. Дисертація складається зі вступу,

5 розділів, висновків, списку використаних джерел (239 найменувань) та

2-х додатків (що містять 7 таблиць). Робота викладена на 155 сторінках

друкованого тексту та містить 73 рисунків і 31 таблиці.

ВИСНОВКИ

Дослідженокоординаційнохімічнівластивостісинтезованого

зарозробленоюметодикоюновогоКАФлігандуНА–біс

диметиламідотрихлорацетилтриамідофосфатуНА

Одержанотавиділеновіндивідуальномустані

моноядернихкомплексівлантаноїдівтагетеробіметальнихКСщо

містятьпаританаосновіКАФлігандів

трихлорацетиамідофосфатноготипу

МетодомРСтАвстановленомолекулярнутакристалічну

будовулігандуНАВстановленощодонорнігрупиРОтаСО

знаходятьсявнезвичайномудлябільшостіКАФлігандівсинположені

однадоодноїамолекулилігандузв’язанівполімерніланцюгиводневими

зв’язкамитипу⋯

ОдержанорядимоноядернихКСлантаноїдівскладу





Складсинтезованих

комплексівдоведенонаосновіхімічногоаналізутаспектральних

дослідженьВстановленощовведеннядоскладуоб’ємнихдодаткових

фосфорильнихлігандівНМРАТРРОсприяєстабілізаціїнизькихКЧта

КЧ

КоординаційнасполукаАвиявиласяяскравимзеленим

люмінофоромСтруктурукомплексуАвстановленоза

допомогоюРСтАКЧйонугольміюдорівнюєатомівоксигенувід

бідентатнокоординованихКАФлігандівтаатомоксигенувідліганду

Координаційнийполіедрцентральногоатомуреалізуєтьсяувигляді

одношапковоїтетрагональноїбіпіраміди



ВстановленощолігандНАздатнийкоординуватисядоЦАяк

вдепротонованійтаківмолекулярнійформіЗапропонованоІЧспектральнікритеріїкоординаціїцьоголіганду

Монодентатнійкоординаціївмолекулярнійформівідповідає

зсувсмугипоглинанняνРОвобластьнизькихчастотнасм



смугапоглинанняνСОзсуваєтьсяввисокочастотнуобластьна

см



Бідентатнійкоординаціїлігандувдепротонованомустані

відповідаєзсувсмугпоглинанняνРОтаνСОвбікнизьких

частотнасмтасм



ОдержаногетеробіметальнікомплексинаосновіКАФлігандів

зтавмістнимибудівельнимиблокамиутворенимидвоматипами

основШиффазрізнимилінкерамиетиленовимНтапропіленовим

НДляохКСрозшифрованіструктуризаметодомРСтА

Металоцентриускладівсіхсинтезованихсполукзв’язаніміж

собоюмістковимиатомамиоксигенудвохметоксігрупоснов

Шиффазутвореннямчотиричленнихциклів

Координаційнечислоіонацинкудлявсіхдосліджених

біядернихсполукдорівнюєдонорніатомиосновиШиффата

атомоксигенумістковоїацетатноїгрупиприцьомуреалізується

координаційнийполіедр–квадратнапіраміда

Координаційнасферанікелюреалізуєтьсяввиглядіплоского

квадратуабооктаедруВостанньомувипадкуаксіальніпозиції

займаютьатомиоксигенумістковоїацетатноїгрупита

координованоїмолекулиметанолу

Дляйонівлантаноїдівускладідослідженихсполукяк

правилореалізуєтьсяКЧУскладіКщоміститьйоннікелюв

плоскоквадратномуоточеніКЧлантаноїдузбільшуєтьсядо



Наосновідослідженьсинтезованихгетеробіметальнихсполук

методоммасспектрометріїзробленовисновокпрозбереження

гетеробіметальнихфрагментіввметанольноводномурозчині

Доведенокаталітичнуактивністьдеякихсинтезованих

гетеробіметальнихкоординаційнихсполукщодогідролізу

фосфоестерногозв’язкусполукиЗапропонованомеханізм

каталітичногопроцесу

Продемонстрованощодеякіізсинтезованих

гетеробіметальнихКСщомістятьпарита

виявляютьпомітнукаталітичнуактивністьвреакції

внутрішньомолекулярноїтрансестерифікаціїактивованогофосфодіестеру

оксипропілпнітрофенілфосфатуВстановленощо

каталітичніреакціїпідпорядковуютьсямоделіМіхаелісаМентенрозрахованікінетичніпараметриКМконстантаМіхаеліса

тачислообертівсвідчатьпровисокукаталітичнуефективність

комплексів

длякомплексівсоднаковимийонамиметалівкаталітична

активністьзбільшуєтьсяврядуащокорелюєзі

зменшеннямміжметальнихвідстанейметал–лантаноїд

найбільшактивнівміснікомплексивиявляютьнайнижчу

спорідненістьдосубстратущопідтверджуєтьсявизначеними

величинамиконстантМіхаелісаДанийефектбулопоясненозточки

зорудестабілізаціїосновногостануякаробитьвнесокузбільшення

швидкостіреакціїзарахунокзменшенняенергетичногозазоруміж

основнимтаперехіднимстаном

Запропонованомеханізмкооперативноїдії

гетеробіметальнихцентрівуреакціяхгідролізуактивованихфосфоестерів

якийполягаєуподвійнійльюїсовськокислотнійактиваційсубстрату

поєднанійзгенеруваннямефективноговнутрішньомолекулярного

нуклеофілу