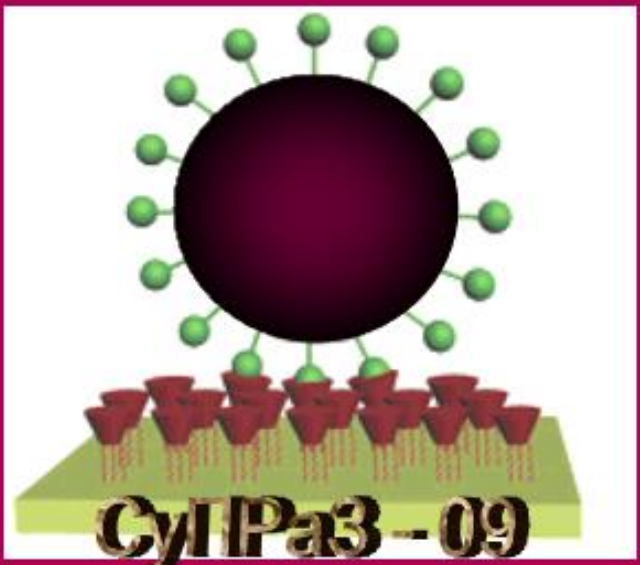
Российская Академия наук
Российский фонд фундаментальных исследований
Учреждение российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН



Всероссийская школа-конференция «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела», посвященная 175-летию со дня рождения Д.И.Менделеева

25 мая – 27 мая 2009 г.
МОСКВА

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ ВСЕРОССИЙСКОЙ ШКОЛЫ-КОНФЕРЕНЦИИ «СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА», ПОСВЯЩЕННОЙ 175-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

Арсланов В.В., д.х.н., проф. (ИФХЭ РАН, Москва) - председатель
Горбунова Ю.Г., д.х.н., (ИОНХ РАН, Москва) – сопредседатель
Калинина М.А., к.х.н. (ИФХЭ РАН, Москва) - ученый секретарь
Алентьев А.Ю., д.х.н., проф. (МГУ, Москва)
Андреев В.Н., д.х.н. (ИФХЭ РАН, Москва)
Антипин И.С., чл.-корр. РАН (КГУ, Казань)
Богданова Ю.Г., к.х.н. (МГУ, Москва)
Вацадзе С.З., д.х.н. (МГУ, Москва)
Койфман О.И., чл.-корр. РАН (ИГХТУ, Иваново)
Колоколов Ф.А. к.х.н. (КубГУ, Краснодар)
Коновалов А.И., академик (ИОФХ РАН, Казань)
Мартынов А.Г., к.х.н., (ИОНХ РАН, Москва)
Райтман О.А., к.х.н. (ИФХЭ РАН, Москва)
Селектор С.Л., к.х.н. (ИФХЭ РАН, Москва)
Синяшин О.Г., академик (ИОФХ РАН, Казань)
Тананаев И.Г., чл.-корр. РАН (ИФХЭ РАН, Москва)
Турыгин Д.С. (ИФХЭ РАН, Москва)
Цивадзе А.Ю., академик (ИФХЭ РАН, Москва)

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ КОНФЕРЕНЦИИ:
Алентьев А.Ю., д.х.н., проф. (МГУ, Москва)
Антипин И.С., чл.-корр. РАН (КГУ, Казань)
Арсланов В.В., д.х.н., проф. (ИФХЭ РАН, Москва) - председатель
Горбунова Ю.Г., д.х.н., (ИОНХ РАН, Москва) - сопредседатель
Калинина М.А., к.х.н. (ИФХЭ РАН, Москва)
Цивадзе А.Ю., академик (ИФХЭ РАН, Москва)

Лекции

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ФТАЛОЦИАНИНОВ, ПОРФИРИНОВ И КРАУН-ЭФИРОВ

А.Ю. Цивадзе

ИФХЭ РАН
119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, tsiv@phyche.ac.ru

Присоединение краун-эфирных фрагментов к порфиринам и фталоцианинам не только улучшает присущие краун-эфирам, порфиринам и фталоцианинам свойства, но и придает им новые свойства. Так, селективность краунзамещённых порфиринов и фталоцианинов к ионам щелочных металлов и устойчивость соответствующих комплексов значительно выше, чем селективность соответствующих краун-эфиров и устойчивость их комплексов. Растворимость краунзамещённых порфиринов и фталоцианинов также выше, чем незамещённых соединений. Некоторые представители этого класса соединений растворяются даже в воде, приобретая амфифильные свойства. Отличительной особенностью краунзамещённых порфиринов и фталоцианинов является их способность к образованию гетероядерных супрамолекулярных архитектурных ансамблей при их взаимодействии с солями щелочных металлов.

Краун-эфирные фрагменты по-разному присоединяются к порфиринам и фталоцианинам. К порфиринам бензокраун-эфирные фрагменты присоединяются через С-С –связь с образованием гибкой структуры, в то время как фталоцианины связаны с краун-эфирными фрагментами жестко. В отличие от краунфталоцианинов, порфирины наряду с тетракраунзамещёнными дают также моно-, ди- и трикраунзамещённые производные. Краунзамещённые порфирины и фталоцианины различаются и по типу супрамолекулярных гетероядерных архитектурных ансамблей, образующихся при их взаимодействии с солями щелочных металлов.

Образующееся при взаимодействии сэндвичевых фталоцианиновых комплексов РЗЭ со щелочными металлами упорядоченные супрамолекулярные агрегаты имеют вид «колонн» и «трубок», в которых возможен одномерный транспорт электронов, энергии и ионов. Электропроводность этих «колон» и «нанотрубок» значительным образом зависит от упорядоченности образуемых гигантских супрамолекулярных архитектурных ансамблей. Предполагается, что на основе таких ансамблей можно создавать функциональные материалы нового поколения для ионной и молекулярной электроники.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ

В.В. Арсланов

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина, Москва, pcss_lab@mail.ru

Обсуждается значение супрамолекулярных систем, иммобилизованных на поверхности. В настоящее время целью значительного числа исследований является разработка способов и приемов закрепления функциональных молекул на поверхности. В частности, широкое распространение получили работы по фиксации катенанов и ротаксанов на подложках для получения супрамолекулярных детекторов или других миниатюрных устройств, встроенных в наноэлектронную систему. Однако эта проблем, т.е. переход от растворов функциональных молекул к твердотельным тонкопленочным системам на той же основе с сохранением операционной способности молекул, остается крайне актуальной и требует более глубокого изучения. В работе рассмотрены три основных типа ультратонких организованных супрамолекулярных систем на жидких и твердых подложках: самоорганизованные монослои, чередующиеся пленки, формируемые методом послойной электростатической сборки, и монослои и пленки Ленгмюра-Блоджетт. Приведены условия получения каждой из трех пленочных структур: используемые типы молекул, подложек и взаимодействий между ними. Отмечено значение стадии предорганизации, реализуемой на первом этапе в технике Ленгмюра-Блоджетт – получении и управлении структурой монослоя Ленгмюра на поверхности жидкости. Приведены примеры изменения характеристик микро(макро)скопических объектов путем управления свойствами супрамолекулярных устройств, с которыми эти объекты находятся в контакте (перемещение массы, фото- и редокс-управляемое смачивание). Рассмотрены перспективы использования техники Ленгмюра-Блоджетт для получения базовых элементов наноэлектроники и сенсорики.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ.

Селектор С.Л., Арсланов В.В., Целых О.Г., Шейнина Л.С., Калинина М.А., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина, 119991 Москва, Ленинский пр-т, 31, pcss_lab@mail.ru

Методы циклической вольтамперометрии (ЦВА) и электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) находят все более широкое применение для изучения свойств, структуры и эволюции супрамолекулярных систем. Рассмотрены экспериментальные особенности применения этих методов при исследовании тонких самоорганизованных пленок и пленок Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ).

Для изучения свойств электрохимически инактивных систем измерения методом ЦВА проводятся в растворах, содержащих собственную (внешнюю) окислительно-восстановительную (Red/Ox) – систему, например, 1 мМ $K_4[Fe(CN)_6]$, 1 мМ $K_3[Fe(CN)_6]$ в 0,5 М KCl. В таком растворе методом ЦВА определена степень заполнения поверхности золотого электрода октадецилтиолом при различных временах адсорбции. В тех же условиях показано, что связывание ионов Ba^{2+} ПЛБ стеариновой кислоты существенно изменяет параметры как кривой ЦВА, так и годографа импеданса. При связывании урацила однослойной ПЛБ производного бисциклена зарегистрировано значительное снижение величины тока в пиках ЦВА и увеличение разности потенциалов между пиками, а на соответствующих годографах импеданса – рост обеих компонент полного сопротивления. Кривые ЦВА, полученные при различных скоростях развертки потенциала, позволяют оценить величины коэффициентов диффузии компонентов (Red/Ox) - системы в исследуемой пленке. При обработке результатов импедансных измерений предложено использовать эквивалентную схему модельной ячейки, содержащую элемент постоянной фазы, характеризующий диффузию в слое ограниченной толщины. Расчет параметров такой схемы позволяет оценить либо коэффициенты диффузии компонентов в пленке ($D_{Red/Ox}$) и их изменение, либо толщину исследуемой пленки (при известном $D_{Red/Ox}$). При исследовании электрохимически активных систем, например, ПЛБ фталоцианинов, метод ЦВА дает возможность определить потенциалы Red/Ox-процессов, протекающих в пленке и их изменение при внешних воздействиях, оценить степень обратимости реакций, рассчитать электроактивность материала пленки. Методом ЭИС в высокочастотной части годографа удалось зарегистрировать обратимые изменения, обусловленные связыванием ионов Na^+ и K^+ ПЛБ комплекса Ru с краунзамещенным фталоцианином.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и SupraChem

НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИМЕРОВ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ[1]

Костина Ю.В.[1], Бондаренко Г.Н.[1], Норов Ю.В.[2], Алентьев А.Ю.[1,3], Тепляков В.В.[1,3]

[1] Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
[2] Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
[3] МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет
Julia@ips.ac.ru

В последнее время большой интерес проявляется к мембранно-каталитическим системам на основе полимерных матриц. В таких системах происходит комплексообразование между функциональными группами полимера и переходным металлом. Определение типа комплекса, его устойчивости, доступности каталитического центра для последующей реакции являются важными фундаментальными и практическими задачами.

Методами квантовой химии и ИК-Фурье-спектроскопии изучена структура полиамидоимида (ПАИ) как перспективной непористой полимерной мембранной матрицы для создания новых мембранно-каталитических систем.

Исследована способность ПАИ присоединять различные соединения переходных металлов платиновой группы на примере соединений Rh. Проведена оценка энергии связи «соль–полимер», вычислительными методами получены данные о строении комплекса и его колебательных свойствах. Например, показано, что $RhCl_3$ образует координационную связь с атомом азота амидогруппы ПАИ, установлено, что расчетные квантовохимические данные удовлетворительно описывают эксперимент. Так как в качестве растворителя для ПАИ использовался N-метилпирролидон (N-MP), проведен аналогичный анализ для взаимодействия $RhCl_3$ и N-MP. Установлено, что в этом случае соль взаимодействует преимущественно с атомом кислорода или с ароматическим кольцом. Связь переходный металл–азот отсутствует. Показана неустойчивость комплекса $(RhCl_3)_2$–N-метиллпиролидон.

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Программы ОХНМ №7

МОЛЕКУЛЯРНОЕ РАСПОЗНАВАНИЕ В ПЛАНАРНЫХ СИСТЕМАХ

В. В. Арсланов, М. А. Калинина

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина, 119991 Москва, Ленинский пр-т, 31, pcss_lab@mail.ru

Химическая модификация поверхности функциональными монослоями представляет собой одну из наиболее популярных стратегий сборки двумерных систем для молекулярного распознавания и самоорганизации различных наноструктур по принципу «снизу-вверх» (bottom-up self-assembly). Этот подход приобретает особую фундаментальную и практическую значимость при исследовании закономерностей формирования супрамолекулярных ансамблей на межфазной границе и создании новых сенсорных и биомиметических систем. Самоорганизованные монослои тиолов (САМ) и пленки Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) – это две наиболее разработанные и широко используемые методики для создания организованных ультратонких пленок на твердых поверхностях. САМ, ковалентно закрепленные на поверхности металла, обладающие плотной межмолекулярной упаковкой и заданной ориентацией полярных функциональных групп, обычно рассматриваются как наиболее удобные и лабильные органические системы для модификации поверхности. В то же время, латеральный контроль стерических условий в системах представляет собой существенную проблему для систем на основе САМ. В этом отношении метод ЛБ имеет существенное преимущество, поскольку структура, свойства и стерический «рисунок» получаемых на твердых подложках пленок задаются с высокой точностью в монослоях Ленгмюра (прекурсорах ПЛБ) на поверхности раздела воздух/вода Метод ЛБ предоставляет широкие возможности для иммобилизации в 2D системах самых разнообразных функциональных фрагментов и соединений на различных планарных поверхностях, как гидрофильных, так и гидрофобных. Эта важная особенность метода представляется особенно полезной при создании «распознающих» поверхностей, пригодных для изучения и реализации стерически-зависимых молекулярных взаимодействий (комплементарных и многоцентровых). Рассматриваются основные вопросы, связанные с созданием, строением и свойствами САМ и ПЛБ, обсуждаются примеры различных планарных супрамолекулярных ансамблей, основное внимание уделяется особенностям молекулярного распознавания в двумерных системах на межфазной границе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ

МЕТОД СПЕКТРОСКОПИИ ПОВЕРХНОСТНОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ IN SITU

Райтман О.А.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина, 119991 Москва, Ленинский пр-т, 31, pcss_lab@mail.ru

Создание компактных организованных молекулярно-механических, информационных и сенсорных систем в настоящее время является одной из главных задач супрамолекулярной химии. Интерес к таким системам обусловлен потребностью в разработке вычислительной техники и механизмов на молекулярном уровне, химических сенсоров для анализа состава различных сред, а также моделей биологических объектов, в которых осуществляются процессы распознавания и мембранного транспорта. Однако для исследования и использования таких систем требуется создание новых методов анализа, отличающихся низким пределом обнаружения, высокой селективностью и экспрессностью, возможностью использования их "вне лаборатории" (on-site и on-line системы). Одним из новых методов для изучения поведения супрамолекулярных систем является спектроскопия поверхностного плазмонного резонанса (ППР), обладающая несомненными преимуществами перед громоздкими и сложными спектрометрами, проведение одного эксперимента на которых занимает довольно продолжительное время. Возможность спектроскопии поверхностного плазмонного резонанса *in situ* оценивать оптические константы, геометрию тонких пленок и некоторые другие физико-химические характеристики иммобилизованных на поверхности веществ предполагает использование этого метода в качестве средства контроля за механическими и информационными функциями молекулярных машин. Также пристальное внимание привлекает поверхностный плазмонный резонанс в сочетании с электрохимическими измерениями. При такой комбинации открываются широкие возможности для изучения биоэлектрокаталитических свойств энзиматических электродов и создания новых оптических биосенсоров на их основе. Кроме того, одним из перспективных, но еще не достаточно освоенных направлений, является использование спектроскопии ППР для создания оптических сенсоров на основе молекулярно импринтированных полимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ

КРАУНЗАМЕЩЕННЫЕ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ: ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Ю.Г. Горбунова, А.Ю. Цивадзе

Учреждение Российской Академии Наук Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, yulia@igic.ras.ru

Поиск новых материалов для электроники, оптики, медицины является одним из приоритетных направлений развития современной мировой науки. В этой связи вызывают интерес тетрапиррольные макроциклические соединения. Разнообразие свойств материалов, создаваемых на их основе, обусловлено спецификой электронного строения этих лигандов. В последнее время ведутся активные исследования, связанные с разработкой новых типов материалов на основе гетеротопных тетрапиррольных лигандов, в состав которых в качестве заместителей входят представители других классов соединений (краун-эфиры, фуллерены, поданды, каликсарены, ферроцены и т.д.). Использование достоинств разных классов соединений позволяет разрабатывать материалы, превышающие по своим физико-химическим характеристикам аналоги, созданные на основе гомотопных лигандов.

Нашей группой исследователей проводится систематическое изучение особенностей координационной и супрамолекулярной химии комплексов металлов с замещенными макроциклическими тетрапиррольными лигандами. Задачей данного этапа исследований является разработка методов направленного синтеза гетеролептических комплексов с тетрапиррольными лигандами, содержащими различные по природе периферийные заместители. Особое внимание уделяется изучению свойств синтезируемых соединений с целью разработки закономерностей формирования на их основе полифункциональных материалов для молекулярной электроники. В докладе приводятся результаты исследований авторского коллектива за последние два года.

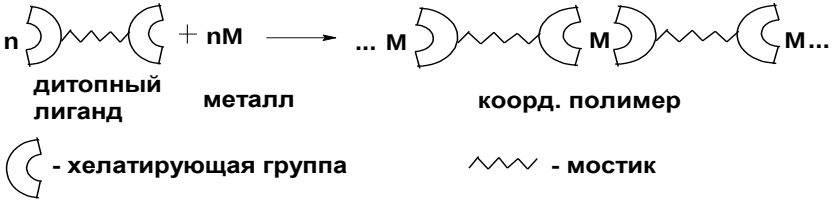
Авторы выражают признательность Российскому фонду фундаментальных исследований (грант №08-03-00835) и Российской академии наук за финансовую поддержку.

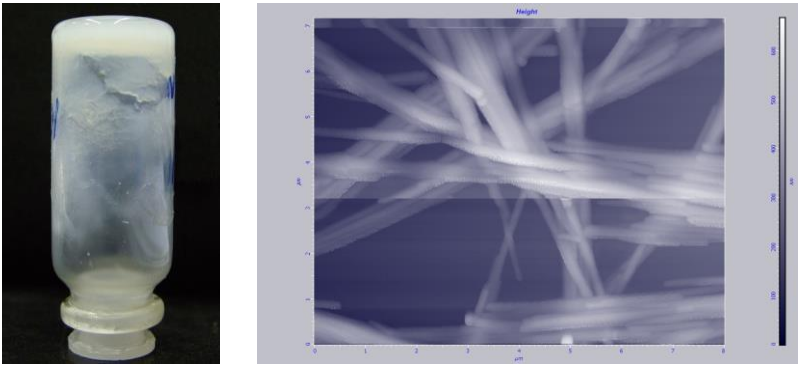
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ГЕЛИ И МЕТАЛЛОГЕЛИ

С.З.Вацадзе

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, 1/3.

В докладе рассматриваются общие вопросы существования, устойчивости и свойств таких необычных супрамолекулярных объектов, как гели и металлогели. Приведены наиболее удачные определения, классификация, описаны типичные представители. Основной упор сделан на металлогелях, включая рассмотрение известных способов управления структурой материала и фазовым поведением системы. Также описаны примеры каталитического применения металлогелей. Представлены собственные материалы коллектива автора в области создания новых гелей и металлогелей.





Слева – бензологель на основе гидрохлорида амида биспидина, справа – АСМ микрофотография ксерогеля

РОЛЬ САМООРГАНИЗАЦИИ МОЛЕКУЛ МОДИФИКАТОРА НА ГРАНИЦЕ «ВОЛОКНО-СВЯЗУЮЩЕЕ» В ОБЕСПЕЧЕНИИ ПРОЧНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ[2]

А.Ю. Алентьев[1,2], Ю.Г. Богданова[1], И.М. Карзов[1],
Ю.В. Костина[1,2], А.В. Шапагин[3]

[1]МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет
[2] ИНХС им. А.В. Топчиева РАН
[3]ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН

Адгезионные взаимодействия «связующее-наполнитель» играют важную роль в обеспечении прочностных свойств полимерных композиционных материалов (ПКМ). Эффективным способом тонкого регулирования таких взаимодействий, а также реологических характеристик связующих является их модификация. Поэтому в настоящее время актуальной задачей при создании ПКМ является разработка научных принципов модификации полимерных связующих. Ключевым направлением в решении этой задачи является выяснение закономерностей и механизмов адгезионного взаимодействия в системе «полимер-модификатор-наполнитель».

В данной работе исследован механизм адгезионного взаимодействия в системе «эпоксиновolачная смола (ЭНС)-полиамидокислота (ПАК)-углеволокно». Методами смачивания, ИК-Фурье спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии показано, что самоорганизация молекул модификатора (ПАК) на границе «углеволокно-ЭНС» является важным фактором, обеспечивающим адгезию волокна к ЭНС и прочность на разрыв микропластика, в котором армирующим элементом является углеволокно, а связующим – ЭНС. Показано, что наибольшей концентрации ПАК в ЭНС, при котором смесь ЭНС-ПАК при отверждении остается гомогенной, соответствует наибольшее содержание ПАК на межфазной границе и максимальное значение прочности микропластика. Фазовое разделение в системе ЭНС-ПАК при отверждении приводит к снижению прочности микропластика.

[2] Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 07-03-00363а

САМООРГАНИЗОВАННЫЕ МОНОСЛОИ ТИОЛОВ И ДИСУЛЬФИДОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ЗОЛОТА

В.Д. Должикова, А.Г. Мажуга, Ю.Г. Богданова

МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет

Методами смачивания и пьезоэлектрического микровзвешивания (ПМ) исследованы самоорганизованные монослои (СОМ) алкантиолов и диалкилсульфидов с $–CH_3$, $-CF_3$ концевыми группами, а также дисульфидов, содержащих донорные азотсодержащие группировки, образующие комплексы с ионами переходных металлов – Co (II), Ni (II), Cu (II). Образование СОМ на поверхности золота подтверждено методами ПМ и ИК-спектроскопией поверхности. На основании расчета степени модифицирования золота по уравнению Ребиндера-Касси-Бакстера определены оптимальные условия (концентрация раствора, природа растворителя, время модифицирования), обеспечивающие образование СОМ алканитолов и дисульфидов на поверхности золота. На основании молекулярной теории смачивания определена удельная свободная поверхностная энергия СОМ с учетом вклада дисперсионных и полярных компонент в поверхностную энергию. Показана возможность тонкого регулирования поверхностных свойств золота путем модифицирования его поверхности тиолами с переходом от высокоэнергетической поверхности металла σ_{SV} = 1620 мДж/м^2 к низкоэнергетическим σ_{SV} = (18-20) мДж/м^2 при использовании тиолов с концевыми $–CH_3$ и $–CF_3$ группами.

Установлены оптимальные условия комлексообразования СОМ с ионами переходных металлов, обеспечивающие максимальную концентрацию ионов металлов в поверхностном слое комплексообразователя. Показаны перспективы использования СОМ на поверхности золота, содержащих пиридиновые терминальные группировки и образующих комплексы с ионами переходных металлов (Co, Ni, Cu), для получения компактных катализаторов и металлокомплексных поверхностей. Показаны возможности методов смачивания и ПМ для экспрессного контроля степени модифицирования поверхности золота при образовании СОМ и комплексообразования поверхностных терминальных групп модификаторов с ионами переходных металлов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 07-03-00363а

2D-УПОРЯДОЧЕННЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ

Колоколов Ф.А., Соколов М.Е., Архипова И.Н.

Кубанский государственный университет, Краснодар

Одним из новых и перспективных направлений получения двумерно упорядоченных наночастиц металлов является метод Ленгмюра-Блоджетт, который позволяет получать как однослойные, так и многослойные структуры с чередованием слоев разного состава, размера, морфологии, плотности размещения наночастиц и как следствие этого с разными свойствами. Интерес к таким структурам вызван возможностью их использования в различных областях науки и техники.

Фиксация ионов или наночастиц металлов на поверхности ленгмьюровского слоя обеспечивается его функциональными группами (-OH, -COOH, $-NH_2$, -SH и др.). Однако, несмотря на перспективность использования таких материалов, процесс фиксации на поверхности ленгмюровских слоев ионов металлов и их частиц нанометрового размера изучен с небольшим количеством соединений, имеющих простые координирующие группы.

В настоящее время нами проводится синтез новых устойчивых лигандов с перспективой их использования в качестве веществ, формирующих сплошной упорядоченный монослой на поверхности водной субфазы. Для решения данной задачи были синтезированы 3-терадецилпентан-2,4-дион, 3-додецилпентан-2,4-дион и 3 –децил-2,4-дион. Индивидуальность полученных соединений была подтверждена ИК-, ЯМР- и хроматомасс-спектроскопическими исследованиями. Исследованы изотермы сжатия монослоя 3-терадецилпентан-2,4-диона.

Выбор данных соединений можно объяснить высокими координирующими свойствами β-дикетонатной группы, в то время как алкильные радикалы $C_{14}H_{29}$, $C_{12}H_{25}$ и $C_{10}H_{21}$ должны обеспечивать их бифильную природу, необходимую для технологии формирования ленгмюровского монослоя.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ МОЛЕКУЛЯРНО ИМПРИНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

А.Н. Зяблов, А.В. Калач, В.Ф. Селеменев, Л.М. Никитская, Г.А. Голядкина, Н.В. Ковалева

Воронежский государственный университет, 394006, Воронеж, Университетская пл., 1

Анализ поверхности и межфазных границ дает возможность получения информации о важных фундаментальных процессах, происходящих на поверхности – коррозии, адсорбции, хемосорбции, окислении, пассивации, диффузии, а также о реакционной способности веществ. Получаемая информация в большей степени способствует развитию процессов, материалов и приборов для высоких технологий.

Методом сканирующей силовой микроскопии исследована морфология поверхности полимеров с молекулярными отпечатками (ПМО) аминокислоты – глицина. Известно, что ПМО характеризуются высокой чувствительностью и селективностью по отношению к аналитам, высокой стабильностью, легкой адаптацией к различным практическим приложениям, невысокой стоимостью. Широкое применение ПМО нашли в модифицировании свойств пьезосенсоров.

Полимеры с молекулярными отпечатками получали на основе полиамидокислоты (ПАК-сополимер 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом). В работе проводили нековалентный молекулярный импринтинг, при котором полимеризационный комплекс формируется в результате нековалентных межмолекулярных взаимодействий между молекулами шаблона (глицина) и функциональными мономерами.

Для исследования ПМО использовали сканирующий силовой микроскоп NT-MDT «Solver». Пленки полимеров изучали в режиме tapping-mode на воздухе при температуре 25±1оС.

Установлено, что поверхность пленок имеет неоднородную структуру, а в материале образуются полости, комплементарные по размеру, форме и расположению функциональных групп молекуле-шаблону – глицину.

Установлено, что характер морфологии поверхности полимерного покрытия практически не меняется в течение 30 дней при непрерывном применении сенсоров для анализа водных растворов глицина.

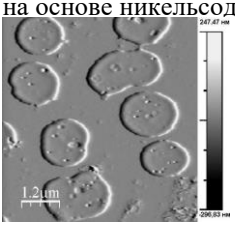
Устные доклады

ПЛАНАРНЫЕ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА, ЦИКЛЕНА И НИКЕЛЯ.

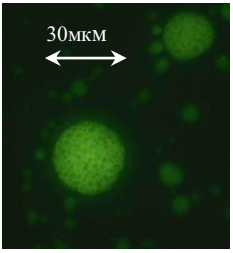
А.Л. Дубас, М. А. Калинина, В. В. Арсланов, В.И. Золотаревский, В.В. Высоцкий

Институт Физической Химии и Электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН 119991, Москва, Ленинский просп., 31. pcss_lab@mail.ru

Возможность получения однородных металлорганических плёнок и дисперсных материалов определяет как широту исследований, так и перспективы применения этих объектов в молекулярной электронике, нелинейной оптике, оптической и электронно-лучевой микролитографии, химических и биологических сенсорах. В данной работе были получены планарные матричные структуры из элементов на основе никельсодержащих полимерных капсул.



а



б

Атомно-силовая (а) и флуоресцентная (б) микрофотографии структур, полученных по методу трёхфазных систем с использованием водного раствора $NiCl_2$.

Дисперсную систему готовили на основе композиции из эпоксидного олигомера и циклена. Реакция между компонентами катализируется переходными металлами, при этом катионы никеля оказываются иммобилизованными в формирующемся полимере благодаря способности циклена к комплексообразованию с ионами никеля. Эквимолярную смесь эпоксидного олигомера и циклена разбавляли метиленхлоридом через водный затвор, содержащий хлорид никеля. В результате такого способа разбавления удалось получить дисперсную систему флуоресцирующих агрегатов с ярко-выраженной сетчатой структурой. Этот эффект обусловлен флуоресцентными свойствами металла.

Для создания и исследования упорядоченных надмолекулярных структур на поверхности. твёрдой подложки использовали метод Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ). Для более эффективной иммобилизации частиц монослой облучали УФ-светом с длиной волны 365 нм в течение 20 минут. В результате, согласно данным атомно-силовой микроскопии удалось получить планарные структуры отдельных микрочастиц высотой до 500 нм.

СПЕКТРОСКОПИЯ ^{1}H-ЯМР КАК МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ КРАУНФТАЛОЦИАНИНАТОВ ЛАНТАНИДОВ В РАСТВОРЕ

А.Г. Мартынов[1,2], С.Г. Сахаров[2], Ю.Г. Горбунова[1,2], А.Ю. Цивадзе[1,2]

[1] Учреждение Российской Академии Наук ИФХЭ РАН; [2] Учреждение Российской Академии Наук Институт Общей и Неорганической Химии им Н.С. Курнакова РАН, 119991, Москва, Ленинский пр., 31;
E-mail: yulia@igic.ras.ru

Изучение магнитно-дипольной составляющей лантанид-индуцированных сдвигов (ЛИС) в спектрах ЯМР комплексов парамагнитных ионов РЗЭ дает уникальную возможность исследования структурных характеристик координационных и супрамолекулярных соединений лантанидов в растворе. Данный подход был использован нами для изучения геометрических характеристик гетеролептических краунфталоцианинатов РЗЭ в растворе.

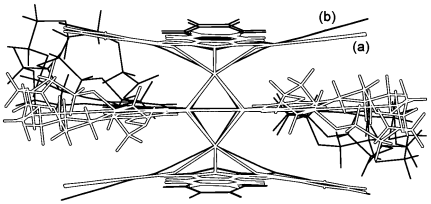


Рис. 1 Сравнение структуры комплекса (Pc)Sm[(15C5)$_4$Pc]Sm(Pc), полученной на основании данных РСА (a) и рассчитанной на основании данных спектроскопии ЯМР (b)

В качестве объектов исследования были выбраны серии изомерных комплексов (Pc)M[(15C5)$_4$Pc]M(Pc) и [(15C5)$_4$Pc]M(Pc)M(Pc), где Pc^{2-} - фталоцианинат-дианион, (15C5) – 15-краун-5, M - парамагнитные Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Er, Tm и Y в качестве диамагнитного стандарта. Сравнительный анализ геометрических характеристик, полученных на основании анализа ЛИС и данных РСА, позволил впервые сопоставить структуру комплексов в растворе и в кристалле (Рис.1)

Проведенные исследования позволили разработать подходы к полному отнесению спектров ЯМР комплексов лантанидов, для которых невозможно использование стандартных 2D-методик. Установление спектрально-структурных корреляций для данных соединений позволит анализировать структуру супрамолекулярных агрегатов, образуемых ими в присутствии катионов щелочных металлов.

Авторы выражают признательность Российскому фонду фундаментальных исследований (гранты № 07-03-92212, 08-03-00835) и Российской академии наук за финансовую поддержку.

АГРЕГАЦИЯ НОВОГО ДИФИЛЬНОГО ХРОМОИОНОФОРА В МОНОСЛОЯХ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ВОЗДУХ/ВОДА. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СУБФАЗЫ [1]

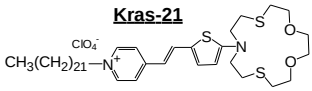
С.Л. Селектор[а], Д.А. Силантьева[а], О.А. Федорова[б], Е.В. Луковская[б], В.В. Арсланов[а]

[а]*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина,* pcss_lab@mail.ru

[б] *МГУ им. Ломоносова, Химический факультет*

Эффективность функционирования информационных устройств, создаваемых на основе краунсодержащих хромоионофоров, во многом определяется стерическими условиями протекания межмолекулярных взаимодействий, а следовательно, в случае рассматриваемых нами планарных систем – структурой формируемых пленок.

Kras-21



В данной работе исследованы структура и оптические свойства монослоев Ленгмюра и пленок Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) нового дифильного краунзамещенного красителя KRAS-21. Установлено, что KRAS-21 при нанесении из 0,1 mM раствора в хлороформе образует на межфазной границе воздух/вода истинные монослои Ленгмюра. Электронные спектры поглощения монослоев, полученные с помощью оптоволоконного спектрофотометра AvaSpec-2048 FT-SPU показали, что при сжатии монослоя KRAS-21 на деионизованной воде уже при давлении 15 mN/m начинается интенсивное формирование H-агрегатов. Причем наблюдаемые структурные изменения обратимы и полностью исчезают при снижении поверхностного давления. Формирование смешанных монослоев с участием цетилового спирта в качестве инертного разбавителя не привело к ингибированию процесса агрегации. Присутствие в субфазе катионов Ba^{2+} или Na^{+}, некомплементарных по отношению к дитиоазакрауну, несмотря на отсутствие комплексообразования и небольшие смещения изотерм сжатия в сторону меньших площадей, оказывает, существенное влияние на структуру монослоя: признаки формирования H-агрегатов практически исчезают, и при этом наблюдается «красный» сдвиг основной полосы поглощения. Последнее может быть обусловлено образованием J-агрегатов. В спектрах поглощения ПЛБ на кварцевых подложках наблюдаются те же особенности, что и в спектрах исходных монослоев. Таким образом, предорганизация монослоев, определяющаяся составом субфазы, сохраняется и в формируемых из них ПЛБ.

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и SupraChem

РЕГИОСПЕЦИФИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ГЕТЕРОЛЕПТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ С ТЕТРА-(15-КРАУН-5)-ФТАЛОЦИАНИНОМ И ТЕТРА-*МЕЗО*-(4-МЕТОКСИФЕНИЛ)-ПОРФИРИНОМ И ИХ ЯМР-ИССЛЕДОВАНИЕ

Бирин К.П., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю.

Учреждение Российской Академии Наук Институт Физической Химии и Электрохимии РАН
Учреждение Российской Академии Наук Институт Общей и Неорганической Химии РАН
119991, Россия, Москва, Ленинский пр., 31. e-mail: yulia@igic.ras.ru

Ранее на примере сэндвичевых комплексов лантана, церия и празеодима нами был найден новый одностадийный метод, позволяющий селективно и с высокими выходами получать гетеролептические комплексы лантанидов с тетра-15-краун-5-фталоцианином и тетра-*мезо*-(4-метоксифенил)-порфирином[3]. В настоящей работе показана применимость данного метода для синтеза сэндвичевых гетеролептических комплексов лантанидов первой половины ряда (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) (Схема 1).

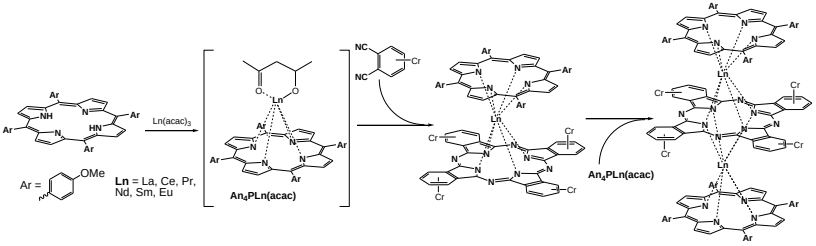


Схема 1. Синтез гетеролептических комплексов лантанидов.

Все полученные комплексы охарактеризованы набором физико-химических методов анализа, включая двумерные корреляционные ЯМР-спектры. Анализ лантанид-индуцированных сдвигов сигналов в спектрах ^{1}H-ЯМР серии комплексов позволил выявить структурно-спектральные корреляции и построить структурную модель для трехпалубных соединений.

Авторы выражают признательность Российскому фонду фундаментальных исследований (гранты №07-03-92212, 08-03-00835) и Российской Академии Наук за финансовую поддержку.

[3] Y.G. Gorbunova, K.P. Birin, A.Yu. Tsivadze. *J. of Porph. & Phthaloc.*, 2009, V13, №2.

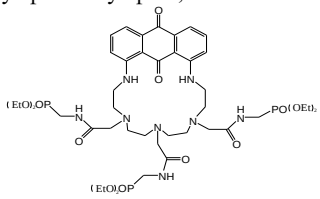
СЕЛЕКТИВНОЕ СВЯЗЫВАНИЕ КАТИОНОВ СВИНЦА(II) МОНОСЛОЯМИ ЛЕНГМЮРА ИЗ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ АНТРАХИНОНА[1]

К.П.Лукин[a], О.А.Райтман[a], А.Лемён[b], Е.Ранюк[b], Р.Гиляр[b], В.В.Арсланов[a]

[a] ИФХЭ РАН 119991, Москва, Ленинский пр., 31/4, pcss_lab@mail.ru
[b] Universite de Bourgogne, ICMUB (UMR 5260), 9 avenue Alain Savary, BP 47870, 21078 Dijon Cedex, FRANCE

Проблеме молекулярного дизайна, синтеза и изучения комплексообразующих свойств функциональных молекул, способных связывать катионы токсичных металлов из водных сред, уделяется значительное внимание. Интерес к таким системам обусловлен потребностью в разработке химических сенсоров для анализа состава различных сред, а также фильтрационных систем для очистки вод от вредных веществ. В этом отношении фото- и редокс-активные макроциклические производные антрахинона и полиамина, способные селективно связывать ионы тяжелых металлов в водных растворах, могут занять одно из ведущих мест среди полифункциональных комплексообразователей. Исследования монослоев Ленгмюра таких соединений позволяют установить связь между структурой молекул, их предорганизацией в двумерной пленке и эффективностью связывания катионов металлов, в том числе и тяжелых, из водной субфазы.

В связи с этим проведен синтез фосфорсодержащего азамакроциклического производного антрахинона (Антрафос) и показано, что он связывает ионы Pb^{2+} в водном растворе. Изучены свойства монослоев Антрафоса на поверхности раздела воздух/вода. Анализ изотерм сжатия этого соединения на водной субфазе и субфазе,



Антрафос

содержащей катионы свинца, показал, что с увеличением концентрации аналита от 10^{-6} до 10^{-2} М площадь монослоя закономерно уменьшается. Очевидно, что при комплексообразовании с ионами свинца молекула Антрафоса претер-певает конформационные превращения, обусловленные участием фосфоэфирных групп в построении координационной сферы комплекса. Увеличение времени выдержки монослоя на поверхности субфазы, содержащей катионы свинца, приводит к сужению диапазона чувствительности параметров изотерм сжатия по отношению к этому аналиту, что объясняется реконструкцией монослоя. Продемонстрирована существенно меньшая эффективность связывания катионов Cd^{2+} и Hg^{2+} монослоем Антрафоса в тех же условиях.

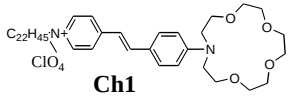
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и ARCUS

СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОСЛОЕВ ЛЕНГМЮРА И ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ ДИФИЛЬНОГО КРАУНСОДЕРЖАЩЕГО ХРОМОИОНОФОРА. [1]

С.Л. Селектор[a], Н.В. Иванова[a], В.В. Арсланов[a]

[a]*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина,*
pcss_lab@mail.ru

Одной из важнейших характеристик ультратонких пленок является их структура, определяющая стерические условия протекания межмолекулярных взаимодействий. Возможность управлять этим параметром необходима для реализации преимуществ планарных супрамолекулярных систем как базовых элементов наноразмерных информационных устройств. Данная работа посвящена исследованию структуры и оптических свойств монослоев и пленок Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) нового дифильного краун-замещенного хромоионофора **Ch1**. С помощью поверхностных весов Ленгмюра и оптоволоконного спектрофотометра AvaSpec-2048 FT-SPU проведено изучение поведения монослоев **Ch1** на деионизованной воде и на водных растворах, содержащих катионы щелочных и щелочноземельных металлов. Электронные спектры поглощения монослоев на межфазной границе воздух/водная субфаза показали, что при сжатии монослоя **Ch1** на деионизованной воде уже при давлении 18 mN/m начинается интенсивное формирование H-агрегатов и при давлении 35-40 mN/m они становятся преобладающей структурной компонентой монослоя хромоионофора. Наблюдаемые структурные изменения обратимы и полностью исчезают при снижении поверхностного давления. Присутствие в субфазе катионов различного размера и заряда (Mg^{2+}, Ba^{2+} или Na^{+}) во всех случаях существенно влияет на параметры изотерм сжатия. Их смещение в сторону меньших площадей по-видимому связано с изменением структуры монослоя: H-агрегаты практически не формируются, а основная полоса поглощения претерпевает «красный» сдвиг. Отсутствие химического связывания азакраунэфирной группой катионов из водной субфазы подтверждено методом РФЭС. Показано, что путем изменения состава субфазы без изменения способности ионофорной части к комплексообразованию можно управлять структурой как монослоя, так и ПЛБ хромоионофора.



Ch1

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ

ОЦЕНКА ВКЛАДА ДЕФОРМАЦИОННЫХ СВОЙСТВ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА И ВИНИЛАЦЕТАТА В ПРОЧНОСТЬ АДГЕЗИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

Ю.Ю. Гладких., А.А. Щербина

Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН

Определены кривые деформация – напряжение (σ–ε) сополимеров этилена и винилацетата в зависимости от их состава при различных скоростях одноосного растяжения. Показано, что характер кривых σ–ε зависит от состава СЭВА. Так для сополимеров, содержащих 28 и 40% масс. звеньев винилацетата (ВА) можно выделить две области на кривых σ–ε, а для СЭВА с небольшим содержанием ВА (7 и 14% масс.) можно выделить уже три области деформирования с различными значениями эффективных модулей упругости (Е). Предполагается, что характер зависимости Е(ε) указывает на то, что во второй и в третьей областях деформирования происходит перестройка структуры сополимеров, связанная с высокоэластической и пластической деформацией образцов, разрушением сетки физических связей и формированием ориентационных структур. О необратимых изменениях в структуре СЭВА также свидетельствует наличие значительной остаточной деформации, которые были оценены для сополимеров всех составов. По полученным экспериментальным данным были построены концентрационные зависимости модуля упругости, предела прочности и деформации при разрушении всех исследованных СЭВА. Сравнение с литературными данными показало, что настоящие результаты находятся в удовлетворительном согласии с ними. По предложенной ранее теоретической модели оценен вклад деформационных характеристик СЭВА как адгезива в работу расслаивания адгезионных соединений на его основе. Показано, что с ростом содержания винилацетата в составе СЭВА наблюдается увеличение прочности адгезионного соединения, что связано с увеличением вклада работы деформации самого адгезива в зоне разрушения соединения при его расслаивании. Для проверки адекватности применения предложенной модели была построена корреляционная зависимость между рассчитанными и экспериментально определенными значениями прочности адгезионных соединений СЭВА при отслаивании от субстратов различной природы.

ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОРИСТОГО МОНОЛИТНОГО АЭРОГЕЛЯ ОКСИГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ

А.С.Погосян, Н.В.Серебрякова, О.К.Красильникова

Институт физической химии и электрохимии им А.Н.Фрумкина РАН
119991, Москва, Ленинский пр. Д.31
e-mail: vartapet@phyche.ac.ru

В настоящее время большое внимание уделяется синтезу углеродных наноматериалов, перспективных для использования в топливных элементах и системах сохранения водорода. Одним из наиболее перспективных методов получения углеродных наноматериалов является темплатный или матричный синтез. В этом случае формирование структуры нового материал происходит в матрице путем репликации. После пиролиза адсорбированного на поверхности матрицы прекурсора
углерода, матрица удаляется. При этом полученный углеродный материал имеет структуру, которая является репликой, т.е. зеркальным отражением исходной матрицы – темплата.

В настоящей работе в качестве темплата использовали, полученный окислением алюминиевой пластинки водяным паром, высокопористый монолитный гидроксид алюминия, представляющий собой монолитный аэрогель, образованный сложным переплетением фибрилл, диаметром 5 нм, и имеющий удельную площадь поверхности по БЭТ от 300 м2 г-1.

Пористая структура полученных материалов была оценена из изотерм адсорбции паров азота (77 К) и воды (293 К). Свойства поверхности полученных адсорбентов были исследованы методами колебательной спектроскопии. Спектральные исследования структуры и свойств поверхности полученных углеродных материалов показали, что эти наноматериалы представляют собой однослойные и двухслойные углеродные нанотрубки, структура которых различается в зависимости как от природы, так и от способа нанесения использованного прекурсора углерода. Полученные импрегнированием сахарозы в качестве прекурсора двуслойные нанотрубки имеют средний диаметр около 0.4–0.6 нм, удельную поверхность по БЭТ около 400 м2 г-1 и проявляют полупроводниковые свойства. Импрегнированием фурфурилового спирта получены однослойные углеродные трубки диаметром 1.8 нм с удельной поверхностью до 580 м2 г-1, обладающие как полупроводниковыми, так и металлическими свойствами.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПОРФИРИНОВ, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ АЗАКРАУН-ЭФИРАМИ

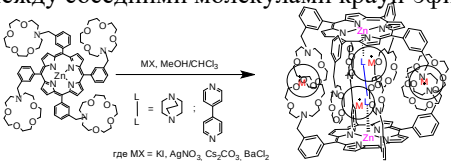
Е. А. Михалицына, В. С. Тюрин

Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН
Институт Физической Химии и Электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
119991, Москва, Ленинский просп., 31.
e-mail:silwija@mail.ru

Целью данной работы является создание порфиринового димера, состоящего из двух тетракраунзамещённых металлопорфириновых фрагментов, соединенных посредством аксиальной координации бидентатного лиганда, а также связывания периферийных краун-эфирных заместителей с катионами металлов.

Первоначально были осуществлены попытки синтеза 5,10,15,20-тетракис-(1,4,7,10-тетраазациклододецил-толил)порфирината цинка. В неполярных растворителях наблюдалось формирование малорастворимых полимерных структур, возникающих в результате аксиальной координации цинка, входящего в состав одного металлопорфирина к тетраазакраун-эфирному заместителю другого металлопорфирина.

Был синтезирован 5,10,15,20-тетракис-(1,4,7,10-тетраоксо-13-азациклопентадецил-толил)порфиринат цинка из m-CH2Br(TPP)Zn и моноаза-15-краун-5 эфира. При добавлении к краунзамещённым металлопорфиринам солей металлов, таких как KI, Cs2CO3, AgNO3, BaCl2 и азотосодержащих бидентатных лигандов, возникает сдвиг полосы Соре в коротковолновую область спектра, а Q-полосы - в длинноволновую область. Это связано с тем, что катионы калия, серебра, бария и цезия образуют сэндвичевые димеры с краунзамещёнными порфиринами состава M:L = 1:2. Эти катионы больше размера макроциклической полости, поэтому они располагаются между соседними молекулами краун-эфиров.



С катионами меньшего размера, такими как натрий, кальций, магний, образуются комплексы состава M:L = 1:1, когда катион металла встраивается в полость краун-эфира. Димеры в этом случае не образуются.

Строение ранее не описанных полученных соединений было изучено методами ЯМР-спектроскопии и ЭСП.

ИММОБИЛИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА В СМЕШАННЫХ МОНОСЛОЯХ ЛЕНГМЮРА И ПЛБ СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ОКТАДЕЦИЛАМИНА.[1]

Д.И. Бабенко , М.А.Калинина , В.В.Арсланов

ИФХЭ РАН 119991, Москва, Ленинский пр., 31/4, pcss_lab@mail.ru

В данной работе было изучено влияние строения и условий формирования смешанного монослоя Ленгмюра октадециламина и стеариновой кислоты на адсорбцию цитрат-стабилизированных наночастиц золота из гидрозоля и трехмерную самоорганизацию частиц в полислойных ПЛБ.

Рассматривается влияние дисперсности и pH цитратного гидрозоля золота на иммобилизацию наночастиц в смешанных монослоях Ленгмюра стеариновой кислоты и октадециламина и на твердой поверхности ПЛБ. Несмотря на то, что в настоящее время существует большое число публикаций по этой тематике, механизм 3D самоорганизации наночастиц в смешанных монослоях Ленгмюра и ПЛБ до сих пор остается мало изученным.

Цель данной работы состояла в изучении механизма самоорганизации наночастиц золота в смешанных кислотно-основных монослоях Ленгмюра и полислойных ПЛБ для контролируемого формирования многокомпонентных упорядоченных наносистем.

Методом оптической спектрофотометрии установлено, что эффективность адсорбции наночастиц золота из гидрозоля к поверхности монослоя Ленгмюра зависит от интенсивности электростатических взаимодействий между цитрат-стабилизированными наночастицами и смешанным монослоем при значении pH гидрозоля золота равном 7. Продемонстрирована возможность контроля числа наночастиц золота, иммобилизованных в двумерной (2D) системе, путем варьирования соотношения компонентов смешанного монослоя. Изучено влияние температуры и двумерного давленияна на адсорбцию наночастиц и структуру ПЛБ с иммобилизованными наночастицами золота.

На основе полученных экспериментальных данных предложен возможный механизмы поведения системы в зависимости от термодинамических параметров системы. Реализована одностадийная сборка наноразмерных трехмерных ансамблей на поверхности различных субстратов.

[1]Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ

СОЗДАНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЕВ ДЛЯ ПЬЕЗОКВАРЦЕВЫХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ[4]

А.В. Маркин, Т.Ю. Русанова, Д.А. Горин, С.Н. Штыков

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, 410012 Саратов, ул. Астраханская 83,E-mail: av_markin@mail.ru

Для детектирования паров легколетучих соединений был создан массив из 10 пьезокварцевых сенсоров типа «электронный нос». Для формирования сенсорных покрытий применяли технологию Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) и метод полиионного наслаивания. В качестве веществ для получения пленок ЛБ использовали различные классы органических соединений: арахиновую кислоту, три алкилированных производных каликс[4]резорцинаренов (КРА), силилированный β-циклодекстрин (β-ЦД), производные гидроксипропилцеллюлозы и полиглутамата. На поверхности резонаторов формировали 20-слойные пленки ЛБ. Коэффициент переноса монослоев полимеров на поверхность резонатора составил 1,2±0,1, а для остальных веществ 1,0±0,1. В методе полиионной сборки в качестве анионных полиэлектролитов использовали карбоксилированный поли-β-ЦД и полистиролсульфонат натрия (ПСС), а в качестве катионного полиэлектролита – полиэтиленимин (ПЭИ). В первом варианте получали 5 бислоев поли-β-ЦД с ПЭИ на основе электростатического взаимодействия между ними, а во втором – 5 бислоев поли-β-ЦД с ПСС за счет внедрения ароматической части полимера внутрь полости ЦД. В качестве десятого датчика использовали немодифицированный резонатор.

Изучены сорбционные свойства чувствительных слоев сенсоров по отношению к парам легколетучих органических соединений (бензол, анилин, нитробензол и др.). Показано, что пленки ЛБ на основе полимеров имели высокую сорбционную емкость по отношению к парам бензола. Масса пленок на основе β-ЦД и их сорбционная емкость приблизительно в 2 раза меньше. Из КРА выделяется только аминометилированный ацетальный КРА, пленки которого в некоторых случаях проявляли сорбционную емкость, сравнимую с пленками полимеров. Слои поли-β-ЦД с ПСС обладали меньшей сорбционной емкостью по сравнению с системой поли-β-ЦД с ПЭИ, что связано, вероятно, с блокировкой полости β-ЦД.

[4] Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 08-03-00725а

ПОЛИМЕРНЫЙ КОМПОЗИТ, СОДЕРЖАЩИЙ БЕНЗОКРАУН- 4-СТИРИЛБИПИРИДИН, КАК ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ СЕНСОР НА КАТИОНЫ МЕТАЛЛОВ

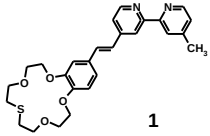
Шепель Н.Э.[1], Федоров Ю.В.[1], Федорова О.А.[1], Гулакова Е.Н.[1], Йонусаускас Г.[2]

[1] Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, 119421 Москва, Россия.

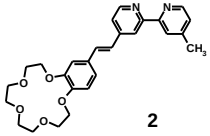
[2] Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne – UMR CNRS 5798, Bordeaux University I, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence, France.

Был приготовлен полимерный композит, содержащий: комплекс 4-стирилбипиридина **1** с катионом Zn^{2+} состава $3_{Лиг}:1_{Zn^{2+}}$., ПВХ, пластификатор и соединение, облегчающего ионный обмен. При введении композита в водную среду, содержащую перхлорат свинца с концентрацией порядка $1\cdot10^{-6}$ моль/л наблюдалось увеличение интенсивности флуоресценции. Для изучения данного эффекта было исследовано комплексообразование двух *моно-* и *бис-* краун-содержащих 4-стирилбипиридинов **2** и **3** с перхлоратами Cd^{2+}, Zn^{2+}, Hg^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Ba^{2+}, Ca^{2+} методами абсорбционной и эмиссионной спектроскопии в растворе MeCN.

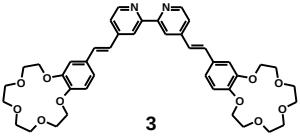
Краун-эфирные фрагменты образуют комплексы с катионами щелочных и щелочноземельных металлов, фрагмент бипиридина имеет высокое сродство к катионам тяжёлых и переходных металлов, а также с Mg^{2+}, что приводит к сдвигу длинноволновой полосы поглощения в красную или синюю область спектра, в зависимости от места координации катиона.



1



2



3

Установлено, что **2** и **3** образуют комплексы с катионами Zn^{2+}, Cd^{2+} и Co^{2+} со стехиометрией $3_{Лиг}:1_{Me^{2+}}$, в которых катион координируется по атомам азота бипиридинового фрагмента молекул. Квантовый выход флуоресценции у комплексов падает, по сравнению со свободными лигандами **2** и **3**. Добавление к комплексу $3_{Лиг}:1_{Zn^{2+}}$ перхлоратов щелочноземельных металлов или Zn^{2+} приводит к разгоранию флуоресценции.

Благодарности. Исследование поддержано грантами РФФИ, программ РАН и программой "УМНИК" Фонда Содействия и развития.

МОЛЕКУЛЯРНОЕ РАСПОЗНАВАНИЕ МОНОСЛОЯМИ ЛЕНГМЮРА ДИЦЕТИЛЦИКЛЕНА

Д. С. Турыгин, И. А. Гагина, В. В. Арсланов, М. А. Калинина

ИФХЭ РАН, 119991Москва, Ленинский просп., 31,корп.4

Исследовано молекулярное распознавание пуринового и пиримидинового нуклеооснований (аденина и урацила) монослоями Ленгмюра на основе дифильного макроциклического тетраамина (дицетилциклена) с привлечением независимых методов пьезокварцевого микровзвешивания и ИК-Фурье спектроскопии. Показано, что специфическое связывание пиримидинового основания протекает в присутствии ионов цинка и реализуется за счет комплексообразования макроцикла с ионом металла и последующей координации имидной группы урацила на металлокомплексе. Определены условия, обеспечивающие увеличение эффективности распознавания урацила монослоем из металлокомплексов. Обнаружен эффект ингибирования распознавания урацила монослоем дицетилциклена при введении малых количеств ионов меди в субфазу, содержащую смесь хлорид цинка/урацил. Также установлено, что монослой металлокомплексов Zn^{2+}–дицетилциклен не обладает активностью по отношению к пуриновому основанию (аденину). Сделано заключение о том, что монослои дифильного циклена могут быть использованы в качестве планарной биомиметической модели, имитирующей работу активных центров транскрипционных металлопротеинов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ

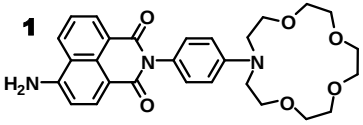
ГИБРИДНЫЕ ОРГАНОНЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ КАК ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СЕНСОРЫ НА КАТИОНЫ МЕТАЛЛОВ

П.А. Панченко[1], Е.А. Макеева[2], О.А. Федорова[1], Ю.В.Федоров[1]

[1]Учреждение Российской академии наук Институт элементо-органических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова, 28.
[2]Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химичсекий факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.

В последние годы большое внимание привлекают различные молекулярные устройства, способные при связывании с ионом изменять свои оптические характеристики. Такие устройства носят название оптических сенсоров.

В настоящей работе в качестве флуоресцентного сенсора на катионы металлов было предложено производное нафталимида (**1**), содержащее остаток аза-15-краун-5-эфира. При связывании с катионами кальция в ацетонитрильном растворе было отмечено разгорание флуоресценции (рис. 1).



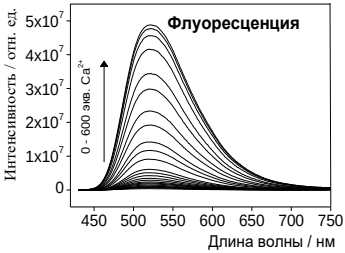


Рис. 1. Спектрофлуориметрическое титрование соединения (1) перхлоратом кальция. Растворитель – ацетонитрил.

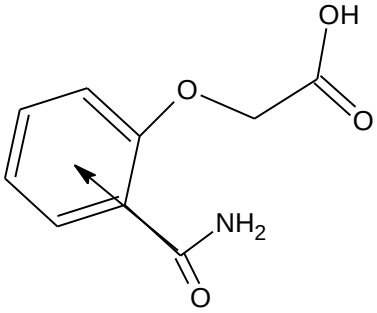
На основе нафталимида (**1**) и диоксида олова были получены гибридные органонеорганические материалы. Композиты представляют собой нити SnO_2 толщиной в несколько микрон, покрытые слоем кремнийорганического полимера, который содержит ковалентно связанные фрагменты флуороионофора (**1**). Нанесение раствора перхлората кальция в ацетонитриле на поверхность материала также сопровождалось разгоранием флуоресценции.

ПРИМЕНЕНИЕ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ АРИЛОКСИУКСУСНЫХ КИСЛОТ В КАЧЕСТВЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СЕНСОРОВ НА НЕКОТОРЫЕ ИОНЫ ЛАНТАНОИДОВ

Колечко Д.В., Колоколов Ф.А., Падалка С.Д.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар

Поиск новых методов обнаружения редких металлов является актуальной задачей в связи с сокращением запасов последних. Люминесцентные методы позволяют определять ионы лантаноидов при концентрациях до 10^{-9} моль/л. Ранее нами были получены лиганды из амидов оксибензойных кислот - [(аминокарбонил)фенокси]уксусные кислоты, с расположением амидной группы в кольце в мета-, пара- и орто-положениях. С ними были синтезированы комплексные соединения, обладающие высокой устойчивостью за счет координации по карбоксильной и амидной группам, с ионами Eu^{3+}, Tb^{3+}, Sm^{3+}, Dy^{3+}, интенсивно люминесценцирующие в видимом диапазоне.



Получение новых лигандов на основе [(аминокарбонил)фенокси]уксусных кислот содержащих длинный алкильный заместитель в кольце позволит наносить их на подложки методом Ленгмюра-Блоджетт, которые можно использовать в качестве высокочувствительных люминесцентных сенсоров на ионы европия(III), тербия(III) и др.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №08-03-99042-р_офи; №08-03-12055-офи, 09-03-00595-а) и Минобрнауки (проект РнП 2.1.1.2371).

РОЛЬ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ АДСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ В ПРОЦЕССЕ АДСОРБЦИИ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ

О.В. Соловцова, Т.Ю. Гранкина, О.К. Красильникова, Н.В. Серебрякова, С.М. Шинкарев*

ИФХЭ РАН, 119991, Москва, Ленинский пр., 31
**Всероссийский научно-исследовательский и технологический институт биологической промышленности141142 Московская область, Щелковский район, п/о Кашинцево*

Показано влияние надмолекулярной структуры адсорбентов на основе хитозана, сформированной в результате различного вида сушки на процесс адсорбции катионов меди и никеля. Лиофильная сушка хитозана приводит к значительному увеличению адсорбционной емкости. Фиксирование надмолекулярной структуры набухшего геля при лиофильной сушке приводит к увеличению свободного объема полимера и определяет количество и локализацию активных центров.

Сопоставление спектральных и адсорбционных данных указывают на образование различных видов комплексов катионов металлов с аминогруппами хитозана, в зависимости от надмолекулярной структуры.

Табл. 1. Мольное соотношение катион/NH_2 для образцов хитозана (количество аминогрупп хитозанов составляет 5.37 ммоль/г).

№	Осади-тель	Метод сушки	Мольное соотношение катион/NH_2	
			Ni/NH_2	Cu/NH_2
1	NaOH	Воздушная	0.25	0.49
2	NaOH	Лиофильная	0.96	0.93
3	Na_2CO_3	Лиофильная	0.50	0.92

Изменения в надмолекулярной структуре лиофильно высушенного хитозана подтверждены данными молекулярной спектроскопии ИК-Фурье и РСТА а также исследованиями изотерм адсорбции воды полученными образцами. Анализ изотерм адсорбции паров воды указывает на то, что изменения структуры хитозана, обусловленные лиофильной сушкой, приводят к изменению энергии адсорбционных центров и соответственно увеличению количества первичных адсорбционных центров.

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ И УГЛЕРОДА, ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КАТАЛИЗЕ.

Маркова Е.Б.[2], Красильникова О.К.[1], Серебрякова Н.В.[1], Погосян А.С.[1],Серов Ю.М.[2]

[1]ИФХЭ РАН, Москва
[2]Российский университет дружбы народов, Москва

Монолитный оксигироксид алюминия (МОА) был специально синтезирован для получения углеродных наноматериалов темплатным методом. Для получения оксигидроксида алюминия пластинки алюминия (чистотой 99.999%), покрытые тонкой пленкой ртути, окислялись влажным воздухом в климатической камере при температуре 30°С и влажности 90%. Монолитный оксигидроксид алюминия, представляет собой ажурную монолитную структуру из переплетения нанонитей оксида алюминия диаметром 5 нм, состава примерно $Al_2O_3*4H_2O$ (по данным ПЭМ). Аморфная структура свежеприготовленного ПМОА обладает высокой удельной поверхностью по БЭТ - 400 $м^2/г$ и плотностью - 0.02-0.04 $см^3/г$. Полученные образцы ПМОА имеют форму исходной металлической пластинки. Скорость роста ПМОА составляла в среднем от 2 до 7 мм/час. На полученные монолиты оксигидроксида алюминия наносился затем прекурсор углерода, затем полученный органо-неорганический композит пиролизовали и на последней стадии после удаление темплата оксида алюминия получали углеродные наноматериалы.

Параметры пористой структуры полученных углеродных наноматериалов определяли из изотерм адсорбции паров азота при температуре 77 К, измеренных на автоматической вакуумной адсорбционной установке "GRAVIMAT-4303" с чувствительностью 1 мкг при навеске 100 мг в интервале относительных давлений от 10^{-4} до 0.9, а также с помощью автоматической вакуумной адсорбционной установки USA Micromeritics ASAP 2020. Общую удельную поверхность $S_{БЭТ}$ определяли методом БЭТ, характеристическую энергию адсорбции E_o - по уравнению Дубинина - Радушкевича, а поверхности мезопор S_{ME} определяли из сравнительного графика изотерм адсорбции паров азота при 77К и адсорбции паров воды при 293К.

Получены электронно-микроскопические снимки исходного МОА и углеродных наноматериалов на просвечивающем микроскопе Tecnai G^2 20 TWIN с ускоряющим напряжением 200 кВ, термоэмиссионным катодом (гексаборид лантана), объекты просматривались при ускоряющем напряжении 100 кВ. Были также исследованы каталитические свойства полученных материалов, которые показали высокую селективность по этилену для образцов свежеприготовленного ПМОА, а также для полученных углеродных наноматериалов.

Наночастицы палладия, стабилизированные сополимером N-винилимидазола и N-винилкапролактама, как эффективный рециклизуемый катализатор ароматического цианирования.

Селиванова А.В., Тюрин В.С.,. Матвеев В. В

Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН
Институт Физической Химии и Электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
119991, Москва, Ленинский просп., 31.
e-mail: al_vs@list.ru

Создание каталитических систем “well defined structure” малого размера позволяет не только резко увеличить каталитическую активность гетерогенных катализаторов, приблизив ее к гомогенным, но и решить ряд задач, направленных на создание более экономичных и экологичных процессов. Одним из способов получения катализаторов на основе наночастиц металла является стабилизация этих частиц с помощью полимеров. Нами исследовались растворимые полимеры, способные к самоорганизации в растворе в наноразмерные микрогетерогенные структуры, проявляющие свойства нанореакторов, в которых концентрируются реагенты и удерживаются каталитические частицы. В качестве носителей каталитических наночастиц нами были предложены поли(N-винилимидазол) (PVI) и его статистический сополимер с N-винилкапролактамом (PVI-PVCL). Эти полимерные системы являются перспективными моделями природных ферментативных систем и биополимеров.

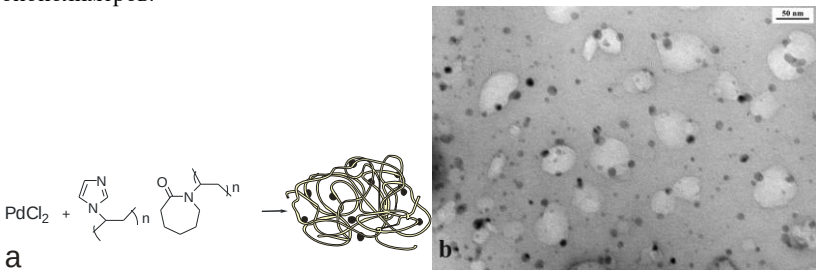


Рис.1. Схема образования наночастиц палладия (а) и фото ПЭМ системы $PdCl_2$/PVI-PVCL после реакции цианирования 4-бромацетофенона (б).

Каталитические свойства наночастиц палладия, иммобилизованных на N-винилимидазольных полимерах, были исследованы в реакции Хека и цианирования арилгалогенидов: Показано, что катализатор легко отделяется от продукта реакции, сохраняя при этом свои свойства, и может быть использован повторно. В течение десяти последовательных циклов активность катализатора оставалась практически неизменной

Стендовые доклады

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ И МЕДИ С МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ.

Г.Г. Александров

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, ГСП-1 Москва, Ленинский проспект 31, aleks@igic.ras.ru

Методом рентгеноструктурного анализа изучено строение супрамолекулярных систем, образованных комплексами с макроциклическими лигандами, имеющими в составе N и O-донорные центры. При реакции оптически активного R(+)-2,2'-диамино-1,1'-бинафталин с полимером [Co(OH)n(piv)2-n]m получен треугольный комплекс [Co3(OH)(piv)5L2] (piv=триметилацетат, L=C20H16N2), кристаллизующегося в виде сольвата с 0.5MeCN (I). В нейтральном комплексе I только два атома кобальта биядерной системы Co(μ-piv)2(μ-OH)Co имеют окружение близкое к октаэдрическому (у третьего атома тетраэдрическое окружение). Комплекс никеля(2+) [Ni(piv)(C25H18N7O2)]2(μ□H2O)] (II) получен в аналогичной реакции, но с оксиэтил замещенным дитриазинпиразолом и имеет биядерное строение. Реакция 9-ядерного комплекса Ni9(Hpiv)4(μ4-OH)3(μ3-OH)3(μ-piv)12 с ортофенилендиамином и 2,5-пирролальдегидом сопровождается конденсацией органических молекул в макроциклы полидентатным образом координирующих 2-х атомный Ni-металлоостов в структуре [Ni2(μ-OOCMe)2(C24H16N6)] (III). В тетраядерном никелевом комплексе [Ni4(piv)5μ□3-OH)2(C30H20N8)] (IV) полидентатный лиганд образовавшийся в результате конденсации ортофенилендиаминовых и 2,5-пирролальдегидных молекул оказался разомкнутым и является 8-ми координационным, причем с каждым из 4-х атомов никеля координированы 2 различных атома N. Реакциями замещенных 2,6-бис-(5-циано-1,2,4-триазин-3-ил)пиридинов с хлоридами меди(2+) и кобальта (2+) в получены нейтральный [(CuL'Cl)2] (V) (L'= C22H15N3O -тридентатный лиганд) и анионный [(CoL")3(μ3 –OH)(H2O)]- (VI) (L"=C23H13N7O2) комплексы. В комплексах [Cu2(piv)2(C30H38N4O2)] (VII) и [Cu2Cl2(C30H38N4O2)] (VIII) и [Cu2(piv)2(C36H32N4O2)] (IX) макроциклические лиганды находится в кристаллографическом центре симметрии, а в его полости два атома меди связаны с двумя мостиковыми атомами кислорода фенольных групп макроцикла.

Настоящая работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 04-03-32883).

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ В УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНКАХ, ИНДУЦИРУЕМАЯ ДВУМЕРНЫМИ МАТРИЦАМИ

Арсланов В. В.

Институт физической химии РАН
arslanov@phyche.ac.ru

Супрамолекулярная структура ультратонких пленок на жидких и твердых подложках наряду с функциональными характеристиками образующих их молекул определяет операционные возможности наноустройств различного назначения, формируемых на основе этих активных тонкопленочных элементов. Поверхность раздела в таких системах, создавая благоприятные условия для специфической ориентации молекул или их фрагментов, предъявляет определенные требования к структуре и свойствам молекул. Эти требования зависят от способа организации. В частности, метод монослоев Ленгмюра и пленок Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) подразумевает использование дифильных молекул, а метод самособирающихся монослоев имеет дело с достаточно узким кругом соединений и подложек, способных образовывать такие системы (алкантиолы/Au, Ag, Cu, алкоксисиланы/SiO_2). Традиционный способ формирования дифильных соединений состоит в пришивке углеводородной цепи к молекуле, обладающей определенными операционными перспективами. Однако в большом числе случаев такой подход не может быть реализован по ряду причин: нежелательное изменение структуры молекул, потеря активности, снижение эффективности переноса заряда и т.п. Альтернативным путем решения проблемы формирования монослоев Ленгмюра (в качестве прекурсоров пленок ЛБ) с использованием недифильных функциональных молекул является их введение в стабильные матричные монослои традиционных ПАВ. В качестве матричных молекул часто используются жирные кислоты и амины. Наряду с функциями «растекателя» матрица должна обеспечить необходимую ориентацию недифильных молекул, имеющих, в частности, дискотическую или более сложную архитектуру. Рассмотрена эффективность применения матриц из дифильных соединений для создания сенсоров на катионы металлов, содержащих недифильные молекулы ионофоров. Обсуждаются возможности нового типа двумерных матриц на основе сетчатых полимеров. Использование таких матриц позволяет не только иммобилизовать функциональные молекулы в сетке, но и повысить структурную, химическую и механическую стабильность ультратонких пленок. Рассмотрены проблемы и перспективы применения матричного супрамолекулярного дизайна для создания функциональных элементов наносистем.

СУБСТРАТ-ИНДУЦИРУЕМАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ В КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ МОНОСЛОЯХ ЛЕНГМЮРА И ПЛЕНКАХ ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ.[1]

Д.И. Бабенко, М.А.Калинина , В.В.Арсланов

ИФХЭ РАН 119991, Москва, Ленинский пр., 31/4, pcss_lab@mail.ru

Самосборка латерально упорядоченных планарных систем представляет собой одну из наиболее важных и интересных проблем физикохимии поверхности в связи с растущей потребностью в двумерных (2D) ансамблях с заданными химическими и структурными параметрами для различных технических приложений.

В работе представлены результаты исследования латерального 2D-3D фазового разделения смешанного монослоя Ленгмюра стеариновой кислоты и октадециламина при контакте с поверхностью планарного субстрата в процессе формирования пленок Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ).

Было обнаружено спонтанное образование упорядоченных паттернов на твердой поверхности, представляющих собой ортогональные ансамбли трехмерных (3D) частиц, иммобилизованных в планарной (2D) матрице.

Для определения химического состава латеральных 2D-3D паттернов сформированные ПЛБ были исследованы методами локальной рамановской (комбинационного рассеяния) спектроскопии и оже-электронной спектроскопии. Было показано, что ортогональные ансамбли 3D фазы состоят из стеариновой кислоты, 2D матрица на поверхности твердого субстрата обогащена октадециламином.

Методом атомно-силовой микроскопии исследована топология смешанных 2D-3D паттернов в ПЛБ. Установлено, что увеличение размера частиц 3D фазы происходит с увеличением числа слоев, формирующих ПЛБ. При этом нуклеация частиц стеариновой кислоты происходит при контакте гидрофильных субслоев смешанного монослоя Ленгмюра с монослоем, уже нанесенным на твердую поверхность.

На основании полученных данных предложен механизм субстрат-индуцируемой 2D-3D самоорганизации в кислотно-основных монослоях Ленгмюра и ПЛБ. Продемонстрирована возможность управления морфологией ПЛБ-паттернов путем варьирования экспериментальных параметров.

---

[1]Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ

НАНОЧАСТИЦЫ ОКСИДА КРЕМНИЯ КАК НОСИТЕЛЬ ДЛЯ АНТИТЕЛ

Е.Ю. Басова, В.В. Гофтман, Д.А. Потапкина, И.Ю. Горячева

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
Саратов, 410012, ул. Астраханская, 83. Evgenia-Basova@rambler.ru

В последние десятилетия наблюдается бурное развитие иммунохимических методов анализа, в которых широко используются антитела, иммобилизованные на твердых носителях. Традиционные носители антител, в частности, целлюлоза, сефароза, сефадекс, полистирол обладают не всегда достаточной иммобилизационной емкостью, существует возможность потери части адсорбированного белка в процессе инкубаций и промывок. Для решения данной проблемы нами предложено использование моноразмерных наночастиц оксида кремния, модифицированных γ-глицидоксипропилтриметоксисиланом, позволяющих проводить ковалентное связывание антител, повысить их поверхностную концентрацию и тем самым снизить площадь зоны детекции. Схема реализации процесса представлена на рисунке.

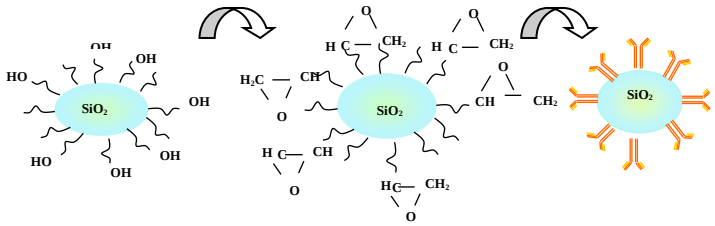


Рис. Схема иммобилизации антител на поверхности наночастиц оксида кремния

Оптимизированы подходы к проведению иммобилизации антител и способы закрепления наночастиц на подложках, обеспечивающие как эффективное концентрирование аналитов, так и их эффективное определение. Для фиксации наночастиц на поверхности (мембранах) осуществляли направленный выбор матрицы, изучали ее проницаемость для аналитов, ферментов, компонентов субстратов.

Таким образом, получен новый носитель, позволяющий ковалентно связывать антитела в объеме или на поверхности с тем, чтобы полученный продукт (антитела, закрепленные на носителе) обладал достаточной физической и химической устойчивостью в условиях анализа без потери активности антител.

СОРБЦИЯ И ДИФФУЗИЯ ВОДЫ В ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЕ

А. А. Борисевич, А.Е. Чалых

ИФХЭ РАН им. Фрумкина,
Лаборатория структурно-морфологических исследований

В работе получены и проанализированы данные по сорбции и диффузии паров воды полиакриловой кислотой (ПАК). Исследовали порошки и пленки ПАК различных молекулярных масс (ММ) для сравнения получена информация о сорбционных свойствах пространственно сшитых образцов ПАК. Образцы ПАК охарактеризованы методами ТГА И ДСК. Получены деформационно-прочностные параметры пленок ПАК с различным содержанием воды.

Исследования проводили в интервале температур от 25 до 45 ðс на вакуумных весах Мак-Бена с чувствительностью спирали 1, 86 мг/мм в интервале относительных давлений пара (P/PS) от 0,2 до 0,95. Была использована интегральная методика проведения эксперимента. измерения сорбционной емкости порошков проводили эксикаторным методом.

Получены кинетические кривые сорбции. показано, что они относятся к типу фиковских и псевдонормальных. Рассчитаны и проанализированы концентрационные зависимости коэффициентов диффузии, их зависимость от температуры. значения коэффициентов диффузии изменялись в диапазоне от ~·10-8 до ~10-7см2/С.

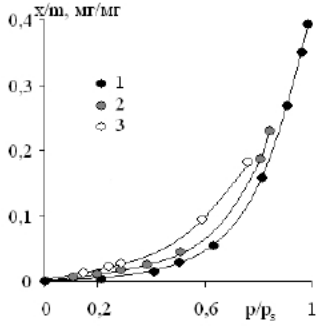


РИС. 1. Изотермы сорбции пленок ПАК при разных температурах: 1 – 25; 2 – 35; 3 – 45 ^{0}С.

Построены изотермы сорбции при различных температурах (рис.1). Установлено, что они вогнуты относительно оси абсцисс. При P/PS=0,75 наблюдается переход раствора полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Показано, что сорбционная емкость ПАК не зависит от ММ линейного полимера и увеличивается с ростом температуры. Сорбционную емкость можно регулировать введением сшивок и изменением термической предыстории образцов. Изотермы сорбции проанализированы в рамках моделей двойной сорбции и гидратных чисел.

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИФФУЗИИ И ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМАХ ЭПОКСИДНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ – ТЕРМОПЛАСТЫ

Н.Ю. Будылин [1], А.В. Шапагин [1], А.Е. Чалых [1], А.Е. Бухтеев [1], С.А. Осипчук [1] М.Ю. Яблокова [2], А.А. Потеряев [2]

1ИФХЭ РАН, 119991, Москва, Ленинский пр., 31
2МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Ленинские горы, 1

Одним из активно развивающихся направлений полимерного материаловедения является модификация реактопластов термопластами, например, эпоксидных полимеров (ЭО) – полисульфонами, полиэфиримидами (ПЭИ), поликарбонатом, полистиролом (ПС) и др. При этом выбор отверждающейся системы на температурно-концентрационном поле фазовой диаграммы и знание изменения коэффициентов взаимодиффузии в этих условиях с ростом степени конверсии позволяет получать фазовую структуру, как с микро, так и с нано дисперсностью.

В настоящей работе на примере систем ЭО – ПС и ЭО – ПЭИ проведено комплексное изучение растворимости и взаимодиффузии в широком диапазоне молекулярных масс компонентов, температур и составов растворов. Исследования проводились методом оптической интерферометрии. По полученным интерферограммам были построены концентрационные профили, определены составы сосуществующих фаз, построены диаграммы фазового состояния. Показано, что смешение компонентов исследованных систем подчиняется диффузионным закономерностям. Методом Матано-Больцмана рассчитаны коэффициенты взаимодиффузии. Рассчитаны кажущиеся энергии активации диффузии в системах ЭО-ПС, ЭО-ПЭИ. Показано, что процессы трансляционной диффузии в системах реактопласт-термопласт с диффузионных позиций подчиняются традиционным закономерностям, исследованным ранее для систем полимер – растворитель. Существенных различий в процессе диффузии реактопластов в гибкоцепные и жёсткоцепные термопласты не обнаружено. Специфика – в численных значениях диффузионных и энергетических констант.

Установлено, что исследуемые системы в широких температурно-концентрационных диапазонах полностью совместимы. Это позволяет технологам свободно варьировать температуру отверждения и концентрацию компонентов смесей для получения отвержденных систем с заданной фазовой структурой.

ВЗАИМОДИФФУЗИЯ И ЭВОЛЮЦИЯ ФАЗОВЫХ РАВНОВСИЙ В ОТВЕРЖДАЮЩИХСЯ СМЕСЯХ ПОЛИСУЛФОНА С ЭПОКСИДНЫМИ ОЛИГОМЕРАМИ[5]

Н.Ю.Будылин, А.В.Шапагин, А.Е. Чалых

ИФХЭ РАН,119991, Москва, Ленинский пр., 31, budylin_nikita@mail.ru

Методами оптической лазерной интерферометрии (ОДА-3) и электронной сканирующей микроскопии (Jeol jsm 6490 LV) проведено комплексное исследование структуры, растворимости и взаимодиффузии в отверждающихся системах эпоксидный олигомер – полисульфоны.

В качестве объектов исследования использовали полисульфоны (ПСФ) различных молекулярных масс (от 3700 до 12500) с гидроксильными концевыми группами и эпоксидный олигомер (ЭО) ЭД-20. Отвердитель – МФДА.. Фазовые равновесия и коэффициенты диффузии на разных стадиях химической реакции отверждения изучали на модельных смесях ПСФ с частично отверждённым ЭО (аддуктом (адЭО)). Структуру изучали на смесях с различной концентрацией компонентов отверждённых при различных температурах.

Предварительными исследованиями линейных систем ПСФ – ЭО установлено, что смеси в диапазоне температур 20 – 300 °С характеризуются ДФС с ВКТС. Самопроизвольное смешение компонентов подчиняется фиковским диффузионным закономерностям. При переходе от линейных ЭО к их аддуктам в зонах взаимодиффузии, начиная с определенной степени конверсии (α), появляется фазовая граница. Установлено, что после образования геля фазовая граница раздела сохраняется при всех температурно-временных условиях проведения процесса взаимодиффузии вплоть до температур деструкции полимеров.

Построены бинодальные кривые ДФС смесей адЭО с ПСФ, моделирующие фазовый распад на разных стадиях сшивания ЭО. Растворимость адЭО в термопластах, также как в исходных линейных системах возрастает с увеличением температуры, т.е. эти системы также относятся к классу систем с ВКТС. С ростом степени превращения ЭО размеры области гетерогенного состояния увеличиваются, а взаимная растворимость компонентов смесей уменьшается. Показано, что при приближении содержания отвердителя в композициях близком к стехиометрическому следует ожидать полного расслоения системы на сосуществующие фазы, близкие к чистым компонентам.

В адЭО также реализуется диффузионный механизм смешения приведенных в контакт полимеров. Построены концентрационные и температурные зависимости коэффициентов диффузии на разных стадиях реакции отверждения.

По полученным микрофотографиям отверждённых систем установлено, что их фазовая структура определяется значением трансляционных коэффициентов и взаимным расположением на поле диаграммы критических точек линейных и отверждающихся смесей и фигуративных точек конкретных систем.

[5] [5] При финансовой поддержке грант РФФИ N08-03-00245

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ОЛИГОМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

В.Д. Буиклиский, А.А. Андреев, А.В. Сирота

Кубанский государственный университет,
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149

Получены наноразмерные частицы серебра, стабилизированные соолигомерной матрицей, синтезированной на основе акриловой кислоты и акриламида. Установлено, что полученные системы чувствительны к изменению pH среды, при уменьшении которого от 6,8 до 3,9 наблюдается последовательный переход окраски растворов от синего к желтому, смещение максимумов поглощения. Известно [1], что интенсивно-синие растворы наночастиц серебра, дающие полосу поглощения в области 670 нм, имеют форму призмы, длина ребра которой составляет 76 нм, желтая окраска растворов, которые сильно поглощают в области 300-500 нм, обусловлена присутствием наносфер размером 8±1,7 нм. Из общей картины электронных спектров (Рис. 1) видно, что при понижении pH раствора спектры пересекаются в изобестической точке. Полученные данные позволяют сделать вывод о присутствии в растворе двух форм: призмоидов и сфероидов. Причем при изменении pH раствора в диапазоне от 6,8 до 5,0 происходит разрушение больших по размеру частиц, имеющих форму призмы, и образование меньших по размеру и обладающих большей симметрией сферических частиц. При подкислении соляной кислотой до pH=5,0 раствор приобретает желтую окраску, наблюдается опалесценция. Явление светорассеяния наблюдается из-за взаимодействия ионов серебра, иммобилизованных на олигомере, с хлорид-ионами, концентрация которых в растворе растет. В результате чего происходит образование кристаллов хлорида серебра, которые затем выпадают в виде белого мелкокристаллического осадка.

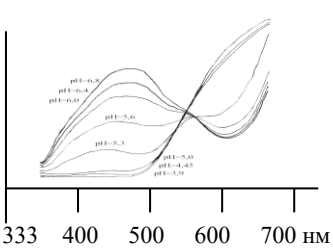


Рисунок 1 – Электронные спектры растворов стабилизированных олигомером наноразмерных частиц серебра при уменьшении pH раствора

Литература:

Photoinduced Conversion of Silver Nanospheres to Nanoprisms / Rongchao Jin at all. // Science.-2001.-vol. 294.-pp. 1901-1903.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ СИНТЕЗА БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

В.Д. Буиклиский, Панюшкин В.Т., С.Л. Кузнецова, Т.В. Костырина, А.В. Кондарева, Е.Г. Куцова

Кубанский государственный университет;
350040 г.Краснодар, ул. Ставропольская 149; belmachim@mail.ru

Использование полимеров в качестве носителей лекарственных препаратов с одновременным уменьшением размера последних до наночастиц является весьма перспективным. Применение нанотехнологий для синтеза таких препаратов позволяет повысить эффективность направленной доставки биологически активных веществ в нужные органы и ткани. Однако получение биологически активных веществ в виде однородных по размеру наночастиц является сложной технологической задачей. [1].

На основе сополимера полиакриловой кислоты (ПАК) и полиакриламида (ПАА) синтезированы биологически активные вещества, содержащие серебро, медь, железо, кобальт, цинк, местные анестетики [2, 3].

Обнаружено влияние условий синтеза и кислотно-основных свойств растворов этих соединений на строение полученных веществ.

Исследована возможность образования наночастиц металлов при их восстановлении в полимерной матрице.

Доказана биологическая активность полученных соединений. Предложены пути использования данных соединений в ветеринарии.

Литература

1. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований./ Под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса и П. Аливисатоса. Пер с англ.. – М.: Мир, 2002. – 292 с.
2. Буиклиский В.Д. и др. Образование наночастиц серебра в водных растворах сополимера полиакриловой кислоты и полиакриламида.// Экологический вестник среднечерноморского экономического общества. – 2004 – № 2.
3. Буиклиский В.Д. и др. Образование наночастиц металлов в водных растворах сополимера полиакриловой кислоты и полиакриламида // IX Международная конференция «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах», 28 июня – 2 июля 2004 г. – г. Плес

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ

Буков Н.Н., Колоколов Ф.А., Николаенко А.А., Панюшкин В.Т.

Кубанский государственный университет
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149,
bukov@chem.kubsu.ru

Несмотря на достигнутые успехи при синтезе наноразмерных частиц и агрегатов металлокомплексов лантаноидов - создание наноразмерных частиц определенной геометрии и размеров [1, 2], изучение процессов самосборки этих структур в сложные агрегаты только начинается. Многие вопросы самосборки до сих пор не ясны [3]. Так, если для наночастиц металлокомплексов d-элементов получены самые разнообразные объемные структуры, то для комплексов лантаноидов с полидентатными лигандами получены только пленки или сэндвичеобразные структуры [1, 4].

На наш взгляд, это объясняется тем, что самоорганизация (процесс самосборки) металлокомплексов с полидентатными лигандами определяется двумя факторами: во-первых – строением координационного полиэдра, обусловленным свойствами металла-комплексообразователя, и, во-вторых – геометрией полидентантного лиганда. Для d-элементов преимущественно реализуется первый случай, обусловленный заметным влиянием геометрии d-орбиталей на структуру координационного полиэдра. Для наноразмерных частиц металлокомплексов лантаноидов, вследствие того, что их f-орбитали экранированы и не образуют прочных ковалентных связей с полидентатными лигандами, реализуется второй случай. При этом геометрия координационного полиэдра определяется геометрией полидентатного лиганда, что и приводит к образованию несимметричных структур.

В качестве примера можно привести полученные нами комплексы европия с непредельными карбоновыми кислотами и β-дикетонами, где планарная геометрия лигандов приводит к образованию металлокомплексов в виде пленок [4].

Литература

1. Сергеев Г.Б. Нанохимия. - М.: Изд-во МГУ, 2003. 288 с.
2. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. – М.: Химия, 2000. 672 с.
3. Зоркий П.М., Лубнина И.Е. // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. 1999. Т. 40. №5. С. 300-307.
4. Буков Н.Н., Николаенко А.А., Соколов М.Е., Панюшкин // Известия ВУЗов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2004. № 4. С. 56-60.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ФАКТОРОВ НА НОВЫЕ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ[6]

Вернигоров К.Б.[1], Алентьев А.Ю.[1,2], Костина Ю.В.[2], Шапагин А.В.[3]

[1] МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет
[2] Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
[3] Институт физической химии и электрохимии им А.Н. Фрумкина РАН

При создании новых полимерных композиционных материалов (ПКМ) авиационного и космического назначения необходимо учитывать устойчивость связующих к воздействию экстремальных эксплуатационных факторов.

В настоящей работе исследованы следующие системы: эпоксиноволачное связующее (ЭНС), полиамидокислота, выступающая в качестве модификатора (М) и модифицированное эпоксиноволачное связующее (ЭНСМ). Методом ИК-микроскопи поверхности и электронной сканирующей микроскопии исследованы изменения химической структуры и морфологии поверхности указанных систем при воздействии факторов, моделирующих условия эксплуатации в космическом пространстве: протонов, катионов аргона и кислородной плазмы[7].

Показано, что поверхностно-активные группы модификатора участвуют в соотверждении ЭНС, повышая степень раскрытия эпоксидных групп, и способствуют увеличению прочности связующего и устойчивости модифицированных композиций к воздействиям экстремальных факторов.

Показано, что применение ЭНСМ привело к увеличению прочности ПКМ и устойчивости подобных материалов при моделировании воздействия факторов космического пространства.

[6]Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 09-08-00973-а

[7] Работы по облучению связующих проводились в НИИЯФ МГУ

СИНТЕЗ ПОРФИРИНОВ КАК ПРЕКУРСОРОВ ВЫСОКОУПОРЯДОЧЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Е.В. Виноградова, Ю.Ю. Енакиева, Ю.Г. Горбунова*, А.Ю. Цивадзе

Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН
ИФХЭ РАН, Ленинский проспект д.31, г. Москва 119991, Россия
**e-mail: yulia@igic.ras.ru*

Синтетические порфирины и их металлокомплексы нашли применение в различных областях науки и техники [1]. Композиты на основе порфиринов применяют для получения красного излучения светоиспускающих диодов. Особый интерес в данном контексте вызывают высокоупорядоченные полимерные ансамбли на основе транс-замещенных порфиринов, присоединенных через диарилацетиленовые, ацетиленовые и полиацетиленовые фрагменты.

Данные ансамбли можно получить реакцией кросс-сочетания по Соногашире. Очевидно существование двух способов разрыва связи с ацетиленовым фрагментом, а, следовательно, соединения могут быть синтезированы с использованием порфиринов как в качестве галогеновой (1), так и в качестве алкиновой (2) компоненты (Схема 1).

В данной работе был осуществлен синтез двух порфиринов – 5,15-дифенил-10,20-дибромпорфирина и 5,15-диэтинилфенилпорфирина. Строение всех полученных соединений было подтверждено рядом физико-химических методов - ЭСП, ^{1}H ЯМР-спектроскопией, MALDI-TOF масс-спектрометрией.

В дальнейшем планируется получение и изучение свойств высокоупорядоченных полимерных электролюминесцентных материалов, прекурсорами для которых являются синтезированные соединения.

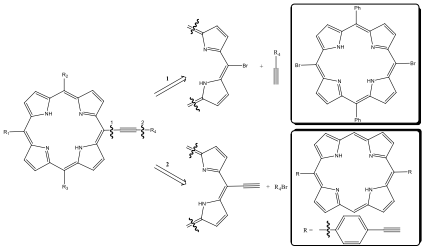


Схема 1. Ретросинтетический анализ ацетиленовых производных порфирина.

[1] The Porphyrin Handbook. (Eds. K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press: San Diego, 2000;Vols. 1-10; 2003, Vols. 11-20.

СИСТЕМА ДОСТАВКИ АНТИМИКРОБНЫХ ПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Волынкин В.А., Павлов П.А., Шапошник А.А., Волынкина Т.Ю., Панюшкин В.Т.

Кубанский государственный университет,
г. Краснодар, NMR_ESR@chem.kubsu.ru

Разработка новых лекарственных препаратов является одним из приоритетных направлений. Кроме собственно разработки действующего вещества большое значение приобретают системы доставки препаратов. В качестве таковых в настоящее время используются наносистемы, такие как липосомы, полимерные наночастицы, наносуспензии, циклодекстрины и различные композитные системы [1].

Наиболее обоснованным является их применение для антибактериальных, антипаразитарных и онкологических средств. Общим недостатком большинства этих препаратов является малая избирательность и высокая токсичность. Применение для транспорта этих препаратов наноразмерных носителей позволяет решать ряд специфических задач. Так, например, при внутривенном введении они не выходят за пределы кровотока, т.е. должны плохо проникать в органы и ткани [2, 3], что резко понижает токсическое действие субстанции, ассоциированной с наночастицами. С другой стороны, это свойство может служить основой для направленной доставки химиотерапевтических препаратов в солидные опухоли и очаги воспаления, поскольку капилляры, снабжающие эти области кровью, как правило, сильно перфорированы. Такие препараты обладают более пролонгированным действием, они биодергадируемы, при определенных условиях могут поглощаться клетками, менее токсичны, чем растворы. Уменьшение же токсичности позволяет повысить дозу без заметных токсических эффектов.

В Кубанском госуниверситете в течение ряда лет разрабатываются соединения на основе производных нитрофуранов [4], которые обладают выраженной антимикробной активностью, в значительной степени превосходящей используемые в настоящее время лекарственные препараты. Доказана высокая эффективность их использования [5]. Использование полимерных композитных наночастиц как систем транспорта для данных препаратов позволит расширить область применения, значительно снизить терапевтическую дозу и, соответственно, токсическое воздействие на организм, и добиться пролонгирования действия препарата непосредственно в месте локализации инфекции.

Литература.

1. G. Barratt // CMLS, Cell. Mol. Life Sci. 60 (2003) 21–37.
2. Maeda H., Matsumura Y. (1989) Crit. Rev. Ther. Drug Carrier Syst., 6, 193-210.
3. Seymour L. V. (1992) Crit. Rev. Ther. Drug Carrier Syst. 6, 135-187.
4. В.И. Терехов, П.А. Павлов // Антибиотики и химиотерапия. 1995. Т. 40. №4. С. 34.
5. П.А. Павлов, В.И. Терехов // Хим. фарм. Журнал, 2000. №10. С. 19.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ ЗОЛОТА В ИММУНОХИМИЧЕСКИХ ТЕСТ-МЕТОДАХ АНАЛИЗА

И.И. Воронов, И.В. Покоева, Т.В. Голованова, И.Ю. Горячева

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, 410012, ул. Астраханская, 83. Voronovii@gmail.com

Наночастицы золота широко применяются в биохимических методах анализа и исследования, например, в качестве меток, обеспечивающих визуальную регистрацию сигнала. Для разработки новых иммунохимических методик, основанных на принципах прямого конкурентного иммуноанализа, перед нами стояла задача получения наночастиц золота, модифицированных гаптеном (определяемым низкомолекулярным веществом).

В предварительных экспериментах установлено, что при модификации наночастиц непосредственно гаптенами, наблюдается недостаточная стабильность получаемых наночастиц, что не позволяет их использовать для дальнейшей работы.

Нами показано, что преодолеть указанные сложности позволила модификация наночастиц золота предварительно синтезированными конъюгатами гаптенов с бычьим сывороточным альбумином (БСА). Конъюгат предварительно обрабатывали 2-меркаптоэтанолом, что приводило к высвобождению сульфидных групп в результате разрыва дисульфидных связей. S-группы белка прочно связывались с поверхностью золота, обеспечивая формирование стабильных наночастиц, модифицированных конъюгатом гаптена с белком.

Полученные наночастицы использованы для разработки неинструментальных тест-методов определения полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), которые проявляют токсические и канцерогенные свойства. Антитела, специфичные к ПАУ, иммобилизовали на твердую поверхность путем ковалентного (бромцианактивированная сефароза, наночастицы оксида кремния, активированные γ-глицидоксипропилтриметоксисиланом) и нековалентного связывания (полистирол). Затем проводили анализ, основанный на конкуренции между определяемым веществом и его аналогом (наночастицами золота, модифицированными конъюгатом ПАУ с БСА), за места связывания антител. Интенсивность возникающей окраски уменьшалась с увеличением концентрации ПАУ в анализируемой пробе. Использование наночастиц золота в качестве метки позволило упростить процедуру анализа.

СВЯЗЫВАНИЕ ПАРООБРАЗНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ТВЁРДЫМ БЕТА-ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ И ПСЕВДОПОЛИРОТАКСАНОМ НА ЕГО ОСНОВЕ

Гатиатулин А.К., Зиганшин М.А., Горбачук В.В.

Казанский государственный университет
420008, Казань, ул. Кремлёвская,18

Гидрофильные рецепторы, в отличие от гидрофобных, способны проявлять кооперативный эффект при гидратации, что делает их предпочтительными для связывания гидрофобных «гостей» [1, 2]. В настоящей работе исследованы рецепторные свойства бета-циклодекстрина и псевдополиротаксана (Рис. 1) на его основе по отношению к ряду органических «гостей», изученные с помощью сенсоров на основе кварцевых микровесов, а также совмещённого ТГ-ДСК анализа и статического метода парофазного газохроматографического анализа.

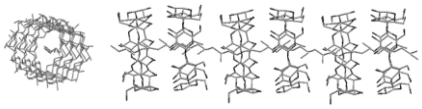


Рисунок 1. Схематическое изображение структуры псевдополиротаксана на основе бета-циклодекстрина и полипропиленгликоля.

Стехиометрии насыщенных клатратов изученных «хозяев» с алифатическими спиртами, нитрилами и ароматическими углеводородами, были получены с помощью различных методов и сопоставлены между собой. Было обнаружено, что гидратация обоих «хозяев» уменьшает сорбционную ёмкость по отношению к метанолу и этанолу, но увеличивает сорбционную ёмкость по отношению к н- и изопропанолу, 1,4-диоксану и ароматическим гостям.

Работа выполнена при финансовой поддержке программ РФФИ (№08-03-01107) и BRHE (REC-007).

(1) Gorbatchuk V.V.; Ziganshin M.A.; Solomonov B.N. Biophys. Chem. 1999 81 107-123.
(2) GorbatchukV.V.; Mironov N.A.; Solomonov B.N.; Habicher W.D. Biomacromol. 2004 5 1615-1623.

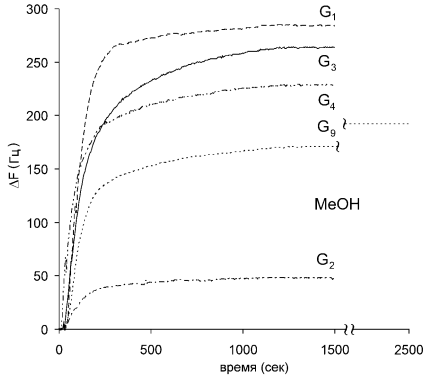
МОЛЕКЛЯРНОЕ РАСПОЗНАВАНИЕ ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ПОМОЩЬЮ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ДЕНДРИМЕРОВ[1]

А.В. Герасимов

Химический институт им. А.М. Бутлерова
420008, Казань, ул. Кремлевская, 18.

С помощью массочувствительных сенсоров на основе кварцевых микровесов (QCM) были изучены рецепторные свойства фосфорорганического дендримера с ядром >P(S)–, повторяющимися фрагментами *n*-(–O–C_6H_4–CH=N–N(CH_3)–) и концевыми группами *n*-(–O–C_6H_4–CHO), первого (**G1**), второго (**G2**) третьего (**G3**) и, частично, четвертого (**G4**) и девятого (**G9**) поколений, по отношению к парам 30 различных летучих соединений. Определены селективность и сорбционная емкость наноразмерных пленок изученных дендримеров.

Типичный отклик QCM сенсора с покрытиями из дендримеров **G1**, **G2**, **G3**, **G4** и **G9** на пары метанола с относительным давлением пара $P/P_0 = 0.80$ при 298К представлен на рисунке.



Отклик QCM сенсора с покрытиями из G_1, G_2, G_3, G_4 и G_9 на пары метанола, при 298К

Показано, что емкость ендримеров в ряду **G1 – G3** еняется нелинейно и пределяется полярностью ости.

Процесс десорбции и озможность регенерации окрытия были изучены с омощью ИК-пектроскопии.

Показано, что QCM енсор, на основе **G1**, **G2** и **G3** способен распознавать 22 соединения из 30 изученных.

Полученные в настоящей работе результаты могут быть использованы при разработке искусственных систем распознавания запахов типа «электронный нос».

---

[1] Работа выполнялась при финансовой поддержке гранта РФФИ № 08-03-01107.

РЕЛАКСАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК И АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА И ВИНИЛАЦЕТАТА

Гладких Ю.Ю., Щербина А.А., Степаненко В.Ю.

Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН

Сополимеры этилена и винилацетата (СЭВА) - весьма распространенные адгезивы, которые в практике полимерного материаловедения широко используются в качестве клеев расплавов для субстратов различной природы металлов, дерева, бумаги, кожи, полимеров. Их поверхностные и адгезионные свойства исследовались неоднократно и описаны в многочисленных оригинальных и обзорных работах. Однако, многие вопросы, касающиеся механизма формирования адгезионных соединений этого класса клеев с субстратами различной природы, строения в них переходных зон, влияния термокинетических условий формирования и разрушения соединений, остаются открытыми. Поэтому целью настоящей работы было исследование энергетических характеристик сополимеров этилена и винилацетата в зависимости от их состава, фазовой природы, термической предыстории и построение корреляционных зависимостей между термодинамической работой адгезии и прочностью на расслаивание адгезионных соединений.

В работе определены поверхностные свойства СЭВА в зависимости от их состава и предыстории формирования поверхности. Исследована релаксация поверхностных характеристик при термическом отжиге СЭВА с различной предысторией. Показано, что все значения поверхностных энергий, не зависимо от условий формирования поверхности, при временах отжига более 60 мин достигают некоторого предельного значения, которое было получено ранее при формировании сополимеров на воздухе. Экспериментальные данные обработаны в рамках простой зависимости с одним временем релаксации. Полученные результаты позволяют предположить, что ответственным за процессы конформационных перестроек в поверхностных слоях являются процессы внутреннего вращения функциональных групп, положение которых в поверхностном слое определяет полярную составляющую поверхностного натяжения

Построена корреляционная зависимость между поверхностной энергией сополимеров и их адгезионными характеристиками к субстратам различной природы.

ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ И АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА. СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ

Ю. Ю. Гладких, А.Е. Чалых

Лаборатория структурно-морфологических исследований ИФХЭ РАН

Настоящая работа посвящена анализу адгезионных свойств сополимеров этилена с винилацетатом.

Показано, что прочность адгезионных соединений сополимеров с различными субстратами (сталь, стекло, ПЭТФ) изменяется с изменением состава сополимера по кривым с максимумом, положение которого соответствует содержанию винилацетата от 25 до 70%. Такой характер зависимости не зависит от температурно-временных условий формирования адгезионных соединений.

Представлены данные по изменению поверхностной энергии сополимеров также в зависимости от их состава. Показано, что при переходе от полиэтилена к поливинилацетату поверхностная энергия уменьшается от 36 до 28 мдж/м2, а потом возрастает.

Высказано предположение, что существенный вклад в изменение адгезионных характеристик сополимеров при их расслаивании вносят деформационно-прочностные характеристики адгезива.

Традиционными методами определены кривые деформации-напряжения сополимеров при различных скоростях деформирования и температурах. Измерения проводили на пленках, толщина которых изменялась от 80 до 100 мкм. Пленки были получены методом прессования при температуре выше их температуры плавления. Методом ДСК для всех пленок были определены термохимические характеристики, температура стеклования, плавления и степени кристалличности. Были определены остаточные деформации после снятия нагрузки.

По кривым деформация-напряжение рассчитаны модули упругости, предел текучести, деформации и прочности при разрушении. Полученные результаты сопоставлены с литературными данными. Рассчитана работа деформации и прослежено влияние состава сополимера на величину пластической деформации. Показано, что деформационно прочностные характеристики для всех составов сополимеров изменяются с увеличением скорости деформирования. Наблюдение за характером разрушения адгезионного соединения сополимеров показали, что в зоне расслаивания происходит значительная деформация адгезива, а формирование трещины и ее распространение в зоне деформации зависит от состава сополимера и скорости деформирования. По предложенной
ранее теоретической модели оценен вклад деформационных характеристик адгезива в работу расслаивания адгезионного соединения.

СТРУКТУРА «РАЗРЕЖЕННЫХ» МОНОСЛОЕВ ФУЛЛЕРЕНА C_{60} В ЦИКЛАХ «КОНМПРЕССИЯ-ДЕКОМРЕССИЯ»[1]

А.С. Глибин*, Л.А. Валькова*, О.И. Койфман*[Δ]

**Ивановский государственный химико-технологический университет*
153000, Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7.
[Δ]Институт химии растворов РАН
153045, Иваново, ул. Академическая, 1.

Исследовано изменение структуры монослоев фуллерена C_{60} в циклах «компрессия-декомпрессия» (ЦКД) при малых исходных степеней покрытия (***c*** = 2%). Слои формировали из раствора фуллерена C_{60} в четыреххлористом углероде (С = 0.4 ммоль/л) на установке НТ-МДТ (Зеленоград, Россия), скорость сжатия составляла 23.4 $см^2$/мин. Характеристики структуры слоя определялись с помощью количественного метода анализа π-А изотерм [1].

Показано, что в области малых поверхностных давлений формируются монослои, состоящие из наноразмерных агрегатов фуллерена, содержащих до четырех молекул C_{60} и 74% воды. Согласно предложенной модели слоя [1] расстояние между молекулами C_{60} в агрегате составляет 1.8 нм, среднее расстояние между агрегатами в начальной точке стабильного монослоевого состояния – 1.5 нм. Полученные монослои относятся к «разреженным», то есть характеризующимся малыми агрегационными числами и большими площадями, приходящимися на молекулу C_{60} в агрегате, A_{mol}.

Установлены зависимости основных количественных характеристик монослоев (агрегационного числа n и площади A_{mol}) от номера сжатия K в ЦКД. Показано, что агрегационное число (и диаметр агрегата D) экспоненциально возрастают ($n = -3.2 \cdot \exp(-K/1.7) + 4.4$), достигая максимальных значений (n = 4.4 и D = 4.0 нм) при 5 сжатии. Площадь A_{mol} в ЦКД не изменяется.

Список литературы:

1. Валькова Л.А., Глибин А.С., Valli L. Количественный анализ изотерм сжатия ленгмюровских слоев фуллерена C_{60} // Коллоидный журнал, Том 70, № 1, сс. 11–16 (2008)

[1] Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-02-00103а)

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ СИЛИКАТНЫХ НАНОЧАСТИЦ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ФРАГМЕНТАМИ

В.В. Горбачук, Л.С. Якимова, И.И. Стойков

Казанский государственный университет
420008, Казань, ул. Кремлевская, 18.

Супрамолекулярные системы на основе модифицированных силикатных частиц, способные к молекулярному распознаванию биологически важных макромолекул (белки и ДНК), могут найти применение в наномедицине в качестве диагностических систем, а также в нанотехнологии для создания новых высокоорганизованных композитных наноматериалов. Для эффективного и селективного связывания биологических субстратов необходимы гетерофункциональные системы. Одним из подходов к созданию таких систем являются супрамолекулярные системы, состоящие из нескольких различных по природе силикатных частиц.

Целью данной работы является синтез силикатных наночастиц являющихся потенциальными рецепторами на белки и изучение их самоагрегации и агрегации в двойных системах.

Силикатные наночастицы, модифицированные амидными, карбоксильными, аминофосфонатными и мочевинными фрагментами, были синтезированы двумя различными методами модификации поверхности LUDOX TM40. Полученные соединения были охарактеризованы методом динамического светорассеяния (DLS), ИК- и ЯМР-спектроскопией. Проведено изучение агрегации и самоагрегации двойных систем в водных растворах силикатных наночастиц методом DLS. Изучено влияние pH среды на самоагрегацию наночастиц.

[1] Исследование проведено при поддержке РФФИ (08-03-91106-АФГИР) и CRDF (RUC1-2910-KA-07).

МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ: ОТ МОНОМЕРОВ К ПОЛИЯДЕРНЫМ АНСАМБЛЯМ

Ю.Г. Горбунова, Л.А. Лапкина, И.В. Нефедова, А.Г. Мартынов, К.П. Бирин, Ю.Ю. Енакиева, С.Е. Нефедов, В.И. Жилов, А.Ю. Цивадзе

Институт Общей и Неорганической Химии им. Н.С.Курнакова РАН, Москва, Россия, yulia@igic.ras.ru

Комплексам металлов с порфиринами, порфиразинами и фталоцианинами посвящены многочисленные исследования, обзор которым приведен в 20-томном порфириновом Handbooke. Однако полиядерные димерные и олигомерные комплексы с порфиринами и их аналогами изучены в значительно меньшей степени. В докладе приводится обзор некоторых исследований в этой области.

Обсуждаются подходы к конструированию полиядерных ансамблей на основе порфиринов и их аналогов как за счет ковалентных связей, так и за счет нековалентных взаимодействий (координационные связи, водородные связи, электростатическое взаимодействие, π-π взаимодействие).

Особое внимание обращается на особенности синтеза и супрамолекулярной сборки краунфталоцианатов металлов и применению современных физико-химических методов исследования (электронная спектроскопия, спектроскопия ЯМР и ЭПР, масс-спектрометрия, ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ) для определения состава и строения сложных полиядерных комплексов с макроциклическими тетрапиррольными лигандами.

Авторы выражают признательность Российскому фонду фундаментальных исследований (грант № 02-03-33210), Российской академии наук (целевая программа №7 фундаментальных исследований ОХНМ РАН «Химия и физикохимия супрамолекулярных систем и атомных кластеров», а также фонду содействия отечественной науке за финансовую поддержку.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФРАКТАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

О.В. Горшкова, А.Е. Чалых, В.К. Герасимов, В.В. Матвеев

ИФХЭ РАН, 119991, Москва, Ленинский пр., 31 - go-art@mail.ru

Фрактальный анализ распределения различных углеродных наполнителей и возникновения агрегатов в процессе смешения в полимерных композитах разработан достаточно подробно [1, 2, 3]. Наряду с этим в настоящее время появился новый, очень перспективный, класс углеродных наполнителей – углеродные нанотрубки. Принципиальное значение для решения проблемы их эффективного использования имеет информация об их структурно-морфологической организации. Решение этой задач подразумевает корректное количественное описание фазовой структуры в максимально возможно широком интервале размеров и связь геометрических характеристик с методами получения полимерных композитов. В связи с этим возникла необходимость разработки методики фрактального анализа нанотрубок и их агрегатов.

Для решения поставленной задачи образцы, углеродного носителя, на котором были синтезированы нанотрубки, исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (EM-301, Philips) с использованием одноступенчатых угольно-платиновых реплик. Кроме этого были исследованы агрегаты углеродных наполнителей той же природы. Электронно-микроскопическое исследование структуры изучаемых систем выявило несколько уровней структурной организации. Были обработаны типичные микрофотографии исходных агрегатов частиц технического углерода с образовавшимися нанотрубками. Агрегаты представляют собой устойчивое образование, состоящее из индивидуальных частиц технического углерода. Средний размер частиц 0,3 мкм. Для получения информации о механизме образования агрегатов и количественной оценки плотности были рассчитаны значения фрактальной размерности по разработанному ранее алгоритму. Полученные значения свидетельствуют о дифузионно- контролируемом «кластер-частичном» механизме образования фрактального объекта. Такие значения фрактальной размерности являются типичными для агрегатов наночастиц технического углерода [2].Об этом свидетельствуют полученные ранее данные для объектов с углеродными наполнителями. Еще одним уровнем структурной организации являются клубки нанотрубок, возникшие в процессе синтеза. Для характеристики индивидуальных нанотрубок была разработана методика определения фрактальной размерности. Значения фрактальной размерности характерны для практически плоских объектов В ходе данной работы были проведены исследования структурно-морфологических характеристик, результаты электронно-морфологических исследований были обработаны в рамках теории фракталов [4].

Литература

1. Фракталы в физике. Пьетронеро Л., Тозатти Э. ред. М.: Мир, 1988.

2.Горшкова О.В., Чалых А.Е., Герасимов В.К., Матвеев В.В. / Исследование фрактальных характеристик для систем, наполненных техническим углеродом // Сб. Тезисов XV Российского симпозиума по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел. Черноголовка. 04 - 07 июня 2007 года. Черноголовка: ИПТМ РАН, 2007. С. 148.

3.Фионов А.С., Потапов А.А., Колесов В.В., Герман В.А., Горшенев В.Н./Эффекты скейлинга и дробной размерности в полимерных композитах на основе ПВХ пластизолей //Сб. Тезисов IV Всероссийской конференции «Необратимые процессы в природе и технике». Москва. 29-31 января 2007 года.М: ФИАН, 2007.С.44.

4. Mandelbrot B.B. Fractal: Form, chance and dimension San Francisco: Freeman, 1977.

СОЗДАНИЕ ПЛАНАРНЫХ НАНОСИСТЕМ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА И ЦИКЛЕНА

А.Л. Дубас, М.А. Калинина, В.В. Арсланов, В.И. Золотаревский, В.В. Высоцкий

Институт Физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119991, Москва, Ленинский проспект, 31, pcss_lab@mail.ru

Иммобилизация предорганизованной надмолекулярной структуры на основе жидких олигомеров на твёрдой поверхности позволяет создавать планарные матрицы для связывания ионов, молекул и частиц, фиксировать и контролировать желаемые физико-химические свойства системы и обеспечивать её надёжную работу. В качестве матрицы при создании таких интегрированных систем весьма перспективными являются полимерные плёнки, формирующиеся на поверхности раздела вода/воздух, например, на основе эпоксидного олигомера и циклена (ЭПО/циклен).

По данным динамического светорассеяния исходная эквимолярная смесь ЭПО/циклен представляет собой гомогенную однофазную систему. Варьирование таких параметров исходной системы, как концентрация компонентов, образующих полимер, природа растворителя, концентрация примесей спиртов и кислот, позволяет направленно управлять её фазовым распадом с образованием частиц коллоидного размера, которые благодаря химическим свойствам циклена и эпоксидного олигомера можно использовать для создания функциональных органических поверхностей.

Установлено, что УФ-облучение смешанного монослоя ЭПО/циклен способствует эффективной полимеризации, что, вероятно, связано с инициацией свободно-радикальной реакции в системе. В результате такой активации сшивки компонентов монослоя на поверхности водной субфазы удалось получить плотноупакованные ансамбли глобулярных частиц, равномерно распределённые по подложке с размерами частиц до 1.5 мкм и высотой до 250 нм.

Продемонстрирована возможность управления процессом самосборки и геометрией образующихся в растворе и на твёрдой подложке структур путём варьирования условий образования дисперсной системы в растворе и на поверхности раздела воздух/вода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ

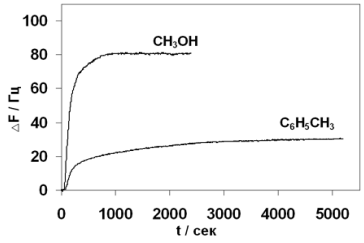
СВЯЗЫВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДИПЕПТИДОМ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА «ГАЗ - ТВЕРДОЕ»*

Ефимова И.Г.[1], Зиганшин М.А.[1], Горбачук В.В.[1], Солдатов Д.В.[2], Зиганшина С.А.[3], Чукланов А.П.[3], Бухараев А.А.[3]

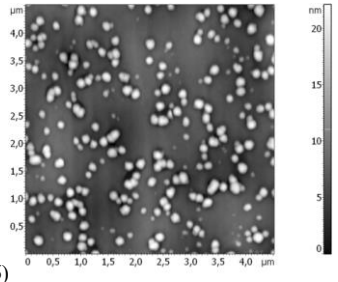
1 Химический институт им. А.М. Бутлерова КГУ, Кремлевская, 18, Казань, 2 Университет Гёлфа, Канада, 3 Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН, Казань

В настоящей работе методом пьезоэлектрических кварцевых микровесов (QCM) были изучены рецепторные свойства дипептида L-аланил-L-валина, находящегося в тонких слоях, по отношению к парообразным органическим соединениям. Изменение морфологии поверхности тонких пленок дипептида изучали с помощью метода атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Было обнаружено, что изученный дипептид способен связывать гидрофильные (спирты, нитрилы, нитрометан) и гидрофобные (алканы, хлоралканы, арены) органические соединения.



(а)



(б)

(а) Отклики пьезоэлектрического сенсора со слоем дипептида L-аланил-L-валин на парообразные метанол и толуол; (б) двумерное АСМ изображение поверхности пленки дипептида L-аланил-L-валин: насыщенной парами толуола

В результате связывания паров относительно крупных молекул сорбатов (толуол, пиридин) было обнаружено образование нанооствровков на поверхности пленки изученного дипептида и потеря ее сорбционной способности. При связывании небольших молекул сорбатов (метанол, нитрометан) морфология поверхности тонкой пленки дипептида не изменяется, а рецепторные свойства дипептида восстанавливаются.

* Работа выполнялась при финансовой поддержке грантов *РФФИ 08-03-01107*, 09-03-97011-поволжье и *BRHE (REC007)*.

Синтез и исследование комплексообразующей способности новых производных тиакаликс[4]арена по отношению к ряду органических кислот[1]

Жуков А.Ю., Агафонова М.Н., Стойков И.И., Антипин И.С.

Казанский государственный университет
420008, Казань, ул. Кремлевская, 18.

Моделирование и создание синтетических рецепторов на карбоновые кислоты является важной задачей, так как подобные соединения незаменимы для определения и разделения карбоновых кислот в биологических жидкостях, что необходимо при лечении некоторых патологий, связанных с дефектами ферментных систем.

С целью разработки новых рецепторов на α- гидрокси- и дикарбоновые кислоты нами были синтезированы стереоизомеры тиакаликс[4]арена, содержащие *орто-, мета-*, *пара-* амидопиридиновые и амидометилпиридиновые фрагменты по нижнему ободу.

С помощью твердофазной экстракции была изучена способность полученных макроциклов образовывать комплексы с некоторыми дикарбоновыми и гидроксикислотами Каликсарены, содержащие амидометилпиридиновые фрагменты, оказались более эффективными комплексообразователями, о чем свидетельствуют высокие значения логарифмов констант. Стехиометрия образующихся комплексов каликсарен/ кислота составила 1:1 для всех исследованных соединений.

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (08-03-90403-Укр).

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НИТРОАЛКАНОВ C_1 – C_3 КРАУН-ЭФИРАМИ С ПРИМЕНЕНИЕМ КВАРЦЕВЫХ МИКРОВЕСОВ

А.В. Калач, А.И. Ситников

Институт МВД России,
394069 Воронеж, пр-т Патриотов , 53

Изучено комплексообразование в системе краун-эфир – пары аналита (на примере нитроалканов C_1 – C_3) с применением кварцевых микровесов. Установлено, что максимальным удерживанием среди макроциклов с одинаковым размером полости характеризуются незамещенные краун-эфиры; введение бензольного кольца в молекулу краун-эфира уменьшает связывание нитроалканов (нитрометан, нитроэтан, 1 – и 2 – нитропропаны). Сенсорное пленочное покрытие на основе 15–краун–5 характеризуется непродолжительным временем «жизни», после 5 циклов при 20 °С начинается разрушение пленки краун – эфира вследствие термической нестойкости и интенсивной сорбции аналитов. Модификация пьезосенсора более стабильным эфиром 18–краун–6 незначительно повышает время «жизни» сенсора, поскольку температурная стабильность 18–краун–6 находится в интервале (34 – 40) °С. Такое покрытие пьезосенсора выдерживает до 50 циклов сорбция – десорбция. С увеличением размера молекулы углеводорода коэффициенты распределения снижаются, поскольку уменьшается комплементарность аналита полости краун – эфира. Так, макроцикл 18–краун–6 образует наиболее прочные комплексы с нитрометаном, размеры которого максимально соответствует размерам внутримолекулярной полости. Большая комплементарность молекулы нитрометана полости 18–краун–6 также подтверждается коэффициентами распределения. Макроцикл не может растянуться до размера молекул углеводорода и поэтому устойчивость комплексов сильно уменьшается (аналит не может удерживаться макроциклом). Введение в молекулу краун – эфира двух остатков циклогексана значительно повышает стойкость сенсорного покрытия. Так, пленочное покрытие пьезосенсора на основе дициклогексил–18–краун–6 выдерживает более 80 циклов сорбция – десорбция, характеризуется большим сродством к нитрометану. Значительное повышение коэффициентов распределения аналитов между газовой и конденсированной фазами (пленка краун–эфира) возможно за счет введения арильных радикалов в макроцикл. Это связано, вероятно, с возможностью образования дополнительных связей аналитов с арильными радикалами.

Полученные данные позволяют расположить краун–эфиры в следующий ряд по возрастанию стабильности и чувствительности при определении нитроалканов С1 – С3 в воздухе: дибензо–18–краун–6 > 18–краун–6 > дициклогексил–18–краун–6 > 15–краун–5.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕГКОЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПЬЕЗОСЕНСОРАМИ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ

С.Н. Штыков*, А.В. Калач***, К.Е. Панкин*,
Т.Ю. Русанова*, В.Ф. Селеменев**

**Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского*
410012, Саратов, Астраханская 83
***Воронежский государственный университет,*
394017 Воронеж, Университетская пл., 1
****Институт ГПС МЧС России,*
394053 Воронеж, ул. Краснознаменная, 231

Известно, однако, что современные методики нанесения модификатора на поверхность резонатора (погружение в раствор, опрыскивание, полив с последующим вращением и т.д.) имеют много недостатков. Для создания чувствительного слоя пьезокварцевого резонатора использована технология Ленгмюра-Блоджетт. Для получения стабильного монослоя нами использован специально синтезированный каликс[4]резорцинарен (КРА).

Установлено, что на поверхности нейтральной субфазы исследуемый КРА образует стабильный монослой с предельной площадью на молекулу 2.21±0.05 нм^2, что приблизительно соответствует конической конформации молекулы. С увеличением кислотности субфазы стабильность и упорядоченность монослоя снижаются, о чем свидетельствуют уменьшение давления коллапса монослоя и увеличение сжимаемости монослоя (определяемого на основе тангенса угла наклона линейной части изотермы).

Незначительное увеличение pH, наоборот, увеличивает давление коллапса монослоя, однако дальнейшее при pH > 8 стабильность монослоя снова снижается. Такое поведение монослоев можно объяснить протолитическими свойствами молекул КРА, изменяющих свой заряд за счет диссоциации гидроксигрупп и протонирования азота.

Пьезорезонансные сенсоры, модифицированные пленками Ленгмюра-Блоджетт на основе КРА, апробировались в качестве сенсоров на пары легколетучих органических растворителей: бензола, толуола, этилбензола, кумола, этанола, гексана, этилацетата, ацетона.

Сенсорные покрытия характеризуются продолжительным временем «жизни», выдерживая более 150 циклов сорбция – десорбция.

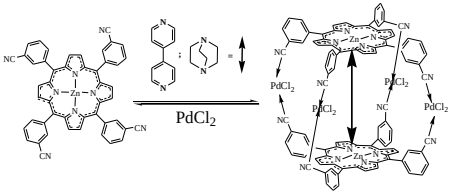
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ КООРДИНАЦИЯ ПОРФИРИНОВ.

Е. Н. Кириченко, В. С. Тюрин

Институт Физической Химии и Электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
119991, Москва, Ленинский просп., 31.
E-mail: kirichenko_elena@mail.ru

Супрамолекулярные структуры на основе металлопорфиринов являются интересными и перспективными объектами для создания супрамолекулярных устройств и наноструктурированных материалов. Это связано с необычным строением порфириновых систем, и как следствие, их уникальными электронно-оптическими, физико-химическими и другими свойствами.

Целью данной работы является создание самоорганизующихся молекулярных ансамблей на основе металлокомплексов порфиринов. Целевой структурой является металлопорфириновый димер, составные единицы которого удерживаются посредством координации функциональных групп порфириновых структур с катионами металла, образуя, таким образом, супрамолекулярную клетку.



Была рассмотрена способность к процессам самосборки тетракис-мезо-(3-цианофенил)порфиринатоцинка. Был синтезирован димерный комплекс данного порфиринатоцинка, в котором цианогруппы координировались хлоридом палладия (II), образуя четыре внешних координационных центра между двумя профириновыми структурами. Таким образом, образовывалась молекулярная клетка, имеющая внутреннюю полость, способную к образованию обратимых координационных связей с экзобидентатными лигандами. В качестве таких лигандов были исследованы 4,4’-бипиридин и DABCO. Образование димерного комплекса и координация внутри супрамолекулярной клетки лиганда были подтверждены данными УФ- и ЯМР-спектров.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ГЛИЦИДИЛОВЫХ ЭФИРОВ ОЛИГООКСИПРОПИЛЕНТРИОЛОВ МЕТОДАМИ ПРОТОННОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА И ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Е.Ф. Колесникова*, Е.С. Жаворонок*, А.Е. Чалых*, А.В. Панов**

** Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН*
*** Российский химико-технологический Университет им. Д.И. Менделеева*

В последние годы в химии реакционноспособных эпоксидных связующих наметилась тенденция, связанная с использованием разветвленных полифункциональных олигомеров. Применение таких продуктов, определение их свойств, выбор условий формирования пространственных сеток и оценка их совместимости с линейными эпоксидными олигомерами (ЭО) настоятельно требует корректного определения молекулярных масс этих компонентов. Данная проблема осложняется полифункциональностью и различной природой концевых функциональных групп таких олигомеров. Целью настоящей работы являлось определение соотношения эпоксидных и гидроксильных функциональных групп, а также молекулярной массы разветвленных алифатических эпоксидных олигомеров на основании данных метода протонного магнитного резонанса и сравнение результатов с величинами, полученными методом гель-проникающей хроматографии.

В качестве объектов исследования использовались глицидиловые эфиры олигооксипропилентриолов различной молекулярной массы (Лапроксид 503М, 603 и 703).

Спектры 1Н ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker WP-200 с рабочей частотой на протонах 200 МГц. Образцы растворяли в дейтерированном хлороформе и исследовали при температуре 303 К.

Гель-хроматограммы снимали на хроматографе Waters с рефрактометрическим детектором и двумя колонками PL-GEL 5u MIXC, 300x7,5 мм, откалиброванными по полистирольным стандартам. В качестве элюента использовали тетрагидрофуран со скоростью подачи 1 мл/мин. Расчет среднечисловой (Mn), среднемассовой (Mw) и z-средней молекулярной массы (Mz), а также коэффициента полимолекулярности P=Mw/Mn проводили с помощью программы Z-lab.

Получены спектры 1Н ЯМР и дифференциальные кривые молекулярно-массового распределения. По данным метода 1Н ЯМР определено мольное соотношение гидроксильных и эпоксидных функциональных групп, методом титрования определена массовая концентрация эпоксидных групп. на основании полученных данных предложен способ расчета среднечисловой молекулярной массы разветвленных полифункциональных олигомеров. показано, что результаты находятся в хорошем количественном согласии с данными гель-проникающей хроматографии.

НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ПОВЕРХНОСТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИ СОРБЦИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ В ПЛЕНКИПОЛИ(1-ТРИМЕТИЛСИЛИЛ-1-ПРОПИН)А [8]

Ю.В. Костина, Г.Н. Бондаренко, А.В. Волков, С.А. Легков,

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Поли(1-триметилсилил-1-пропин) (ПТМСП) – высокопроницаемый стеклообразный полимер с уникально высокой долей свободного объема (до 25%), что обеспечивает высокую проницаемость ПТМСП-мембран.

Методом ИК-Фурье спектроскопии была изучена сорбция линейных одноатомных спиртов С1–С10 и разветвленных низших одноатомных спиртов (изопропанол, трет-бутанол) в пленки ПТМСП преимущественно транс-структуры до и после их обработки в низкотемпературной плазме. Отмечено существование в пленках спиртовых групп –ОН в двух формах: ассоциированной и неассоциированной. Квантовохимические расчеты мономерных и ассоциированных форм алифатических спиртов показали, что энергия ассоциации тримеров и тетрамеров спиртов (30–60 кДж/моль) достаточно велика для того, чтобы ассоциаты не разрушались при условиях эксперимента (комнатной температуре), и сорбция в пленки ПТМСП проходила, преимущественно, в виде комплексов, а не одиночных молекул.

Отмечено и влияние сорбции спиртов на полосы поглощения двойных связей в ПТМСП: сдвиг полос поглощения, изменение их относительных интенсивностей свидетельствуют в пользу того, что сорбция спирта приводит к конформационным поворотам в цепях ПТМСП.

Обработка пленок ПТМСП в плазме приводит к изменению как качественных, так и количественных характеристик сорбции этанола. Растет количество линейных ассоциатов спирта в микропустотах неотрелаксированного свободного объема, что косвенно свидетельствует об увеличении размеров элементов свободного объема, по крайней мере, в приповерхностном слое.

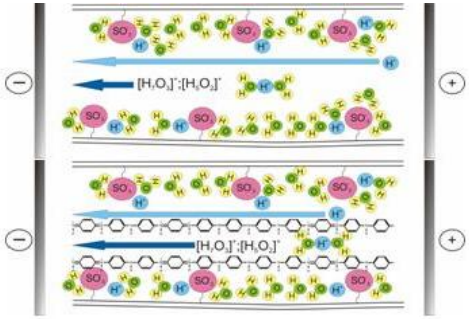
[8] Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №08-03-00677-а

Методы модификации поверхностного слоя перфторированных сульфокатионных мембран полианилином

Криштопа М.В., Шкирская С.А.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар

Работы по созданию мембранных композитных материалов являются в настоящее время одним из наиболее динамично развивающихся направлений. Заряженные синтетические мембраны, обладающие хорошей проводимостью и селективностью, находят применение как разделительные диафрагмы в электромембранных реакторах: электродиализаторах, источниках тока, электролизерах, в сенсорных устройствах. С целью получения образцов с более совершенной структурной организацией и более широкими функциональными возможностями проводятся интенсивные поиски подходов к созданию мембран новых поколений и приемов их модифицирования.



Разработаны методы получения композитов, содержащих полианилин в тонком поверхностном слое перфторированной сульфокатионитовой мембраны. Оптимизированы условия синтеза, позволяющие получить нанокомпозитные мембранные материалы с равномерным и градиентным распределением полианилина в структурных полостях базовых мембран.

Исследована электроосмотическая проницаемость, электропроводность и диффузионная проницаемость анизотропных композитных мембран в зависимости от времени синтеза полианилина.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований № 08-08-00609

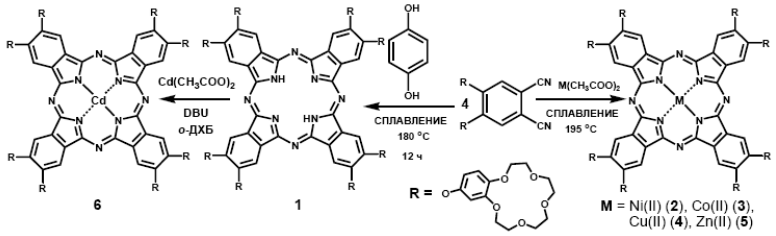
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЗОМОРФИЗМА НОВЫХ ОКТА-(БЕНЗО-15-КРАУН-5)-ЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНА И ФТАЛОЦИАНИНАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Н.М. Логачева, В.Е. Баулин, О.Б. Акопова, А.Ю. Цивадзе

Лаборатория новых физико-химических проблем
Институт Физической Химии и Электрохимии им А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр-т, д. 31, корп. 4, г. Москва, 119991, Россия
e-mail: nad_log@mail.ru

В последнее время интенсивно развиваются исследования по молекулярному дизайну фталоцианинов и их комплексов с металлами, способными формировать колончатые и нематические мезофазы. Интерес к таким веществам связан в первую очередь с их необычными физико-химическими свойствами и перспективой применения в качестве нанообъектов, материалов для опто- и микроэлектроники, в нелинейной оптике и др. Нами были синтезированы не известные ранее окта-(бензо-15-краун-5)-замещенный фталоцианин (**1**) и металлокомплексы **2** – **6**

Схема 1



Соединения **1** – **6** выделяли хроматографически на нейтральном Al2O3 с использованием в качестве элюента смеси хлороформ – метанол. Строение синтезированных соединений подтверждено методами ЭСП, MALDI-TOF масс-спектрометрии, ЯМР 1Н-спектроскопии для **1**, **2**, **5**, **6** и ЭПР- спектроскопии для **3** и **4**.

Мезоморфизм соединений **1** – **6** был спрогнозирован, а затем изучен с помощью ДСК и термополяризационной микроскопии. В результате этих исследований было обнаружено, что у безметального фталоцианина (**1**) имеются два энантиотропных мезоморфных фазовых перехода. При первом фазовом переходе наблюдается ячеисто-полосчатая текстура, во время второго фазового перехода появляются пальцеобразные домены, характерные для колончатой мезофазы. У фталоцианинатов никеля (**2**) и цинка (**5**) был зафиксирован один фазовый переход, предположительно, в нематическую фазу. Комплексы кобальта (**3**) и меди (**4**) обладают латентным (скрытым) мезоморфизмом, поскольку для них температуры фазового перехода в мезофазу лежат выше температуры его деструкции. Комплекс кадмия (**6**) мезоморфными свойствами не обладает.

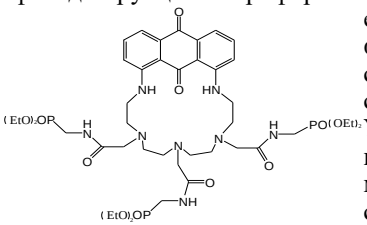
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАКРОЦИКЛИЧЕСКОГО ЛИГАНДА НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНОГО АНТРАХИНОНА В РАСТВОРЕ И МОНОСЛОЕ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ВОЗДУХ/ВОДА [1]

К.П.Лукин[a], О.А.Райтман[a], С.Л.Селектор[a], А.Лемён[b], Е.Ранюк[b], Р.Гиляр[b], В.В.Арсланов[a]

[a] ИФХЭ РАН 119991, Москва, Ленинский пр., 31/4, pcss_lab@mail.ru
[b] Universite de Bourgogne, ICMUB (UMR 5260), 9 avenue Alain Savary, BP 47870, 21078 Dijon Cedex, FRANCE

В настоящее время значительное число работ посвящено изучению полифункциональных соединений, обладающих фото-, электрохромными свойствами, а также способностью связывать катионы металлов из водной среды. Этот интерес обусловлен возможностью использования таких систем для создания оптоэлектронных, сенсорных и информационных наноустройств. С этой точки зрения весьма перспективными являются супрамолекулярные системы на основе фото- и редокс-активных макроциклических производных антрахинона.

В связи с этим проведены спектрофотометрические исследования фосфорсодержащего азамакроциклического производного антрахинона (Антрафос), в ходе которых обнаружено, что спектр раствора этого соединения в хлороформе необратимо изменяется при УФ-облучении на длине волны 254 нм. Анализ ИК-спектров Антрафоса в хлороформе показал, что при УФ-облучении уже через 30 секунд система претерпевает необратимые химические изменения, которые усиливаются с увеличением времени выдержки. В связи с возможной фотодеструкцией хлороформа и воздействием продуктов его распада на исследуемое соединение был проведен эксперимент, в котором аналогичному УФ-воздействию подвергали раствор Антрафоса в воде. Установлено, что в водном растворе Антрафос стабилен, и даже через 10 минут выдержки при 254 нм спектр поглощения вещества в видимой области остается неизменным. Предположение о влиянии продуктов фотодеструкции хлороформа на макроциклический лиганд подтверждается также результатами спектрофотометрических исследований монослоев исследуемого вещества на водной субфазе. Анализ спектров, показал, что УФ-облучение в течение 15 минут не вызывает разрушения Антрафоса, и монослой Ленгмюра остается стабильным.



Антрафос

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕСОРБЦИИ ХЛОРБЕНЗОЛА ИЗ АДДИТИВНЫХ ПОЛИНОРБОРНЕНОВ МЕТОДАМИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ[9]

Москвичева М.В., Бондаренко Г.Н., Костина Ю.В., Маковецкий К.Л.

ИНХС РАН, г. Москва, Россия

Для полинорборненов (ПНБ), синтезированных на Ni и Pd каталитических системах и растворенных в C_6H_5Cl, методом высокотемпературной ИК-Фурье спектроскопии был исследован процесс десорбции растворителя из пленок полимеров. Установлено, что при нагревании растворитель десорбируется по-разному из ПНБ различной структуры, но полной десорбции C_6H_5Cl при нагревании не происходит. Для удаления C_6H_5Cl из пленок полимеров была применена их обработка этиловым спиртом. Было установлено, что растворитель десорбируется полностью, но характер десорбции растворителя разный для 2,3- и 2,7-ПНБ.

Для выяснения механизма такого сильного взаимодействия «полимер-растворитель» и механизма десорбции смеси «этанол-C_6H_5Cl» были проведены экспериментальные и теоретические исследования обоих систем. Зарегистрированы ИК-спектры этанола, C_6H_5Cl, и их смеси с преобладанием этилового спирта в полученном растворе. Сравнение исходных спектров реагентов и спектра смеси выявило сдвиг полос поглощения функциональных групп в смеси в коротковолновую область, что свидетельствует о комплексообразовании. С помощью квантовохимических расчетов было показано, что полимеры удерживают C_6H_5Cl за счет слабых водородных связей, однако ориентируя растворитель таким образом, что ему сложно выйти из межцепного пространства. Этанол связывается с C_6H_5Cl тоже за счет водородных связей, переориентируя молекулу C_6H_5Cl таким образом, что становится возможным десорбция полученного комплекса из пленки полимера.

[9] Работа выполнена при поддержке программы ОХНМ №1 2009г

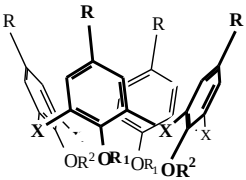
МЕРКАПТОТИАКАЛИКС[4]АРЕНы, ЗАМЕЩЕННЫе ПО НИЖНЕМУ ОБОДУ

Муравьев А.А.[a], Тюфтин А.А.[a], Соловьева С.Е.[a], Антипин И.С.[a], Коновалов А.И.[a], Грюнер М. [b], Бауэр И.[b], Хабихер В.Д.[b]

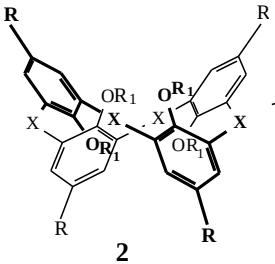
[a]*ИОФХ, 420088, ул. Арбузова, 8, Казань;тел: (843)2727394; E-mail: svsol@iopc.knc.ru*
[b]*Technical University, Bergstr. 66c D-01062 Dresden, Germany; E-mail mgruner@tu-dresden.de*

Важной задачей в нанотехнологии является разработка нанослоев и лигандов на основе супрамолекулярных соединений. Хорошо известна способность ковалентно связанных атомов серы эффективно связываться с поверхностью металлов, таких, как Au, Pt с образованием моно- и поли-нанослоев, которые сейчас используются в микро- и нано-конструировании биоматериалов, сенсоров и защитных покрытий.

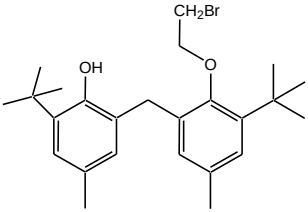
В настоящей работе обсуждается синтез меркапто-производных тиакаликс[4]арена, частично (**1**) или полностью (**2**) замещенных по нижнему ободу. Для выяснения влияния макроциклической платформы на протекание реакций алкилирования частично-замещенных тиакаликсаренов получен монозамещенный бромэтокси бисфенол (**3**), являющийся модельным соединением для дизамещенных каликсаренов. Структура всех полученных продуктов охарактеризована методами двумерной ЯМР спектроскопии: COSY, HSQC, HMBC, NOESY и ROESY.



1



2



3

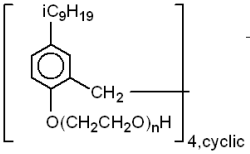
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (*N 08-03-00399)*

ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОСЛОЕВ ПОЛИОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ КАЛИКС[4]АРЕНОВ. НА СУБФАЗАХ РАЗЛИЧНОГО ИОННОГО СОСТАВА1

А.А. Невешкин*, Т.Ю. Русанова, Г. Брецезински**, Л.Я. Захарова***

*Саратовский государственный университет, Саратов
**Институт коллоидов и межфазных границ им. М. Планка, Потсдам
***Институт органической и физической химии им. Арбузова, Казань

Целью данной работы явилось получение и исследование ленгмюровских монослоёв новых полиоксиэтилированных каликс[4]аренов (КА) с различной длиной оксиэтиленовой цепи (рис. 1) на субфазах, содержащих ионы металлов: K^+, Ba^{2+}, Cu(II), Ni(II), Ag(I).



№	n
1	8
2	12
3	16
4	20

Рис. 1. Формулы исследуемых КА

казано, что добавление в субфазу нов металлов приводит к значительному сдвигу изотерм в ласть бóльших удельных площадей. я монослоев КА-2 определена возможная модель комплексообразования с ионами металлов методом малоуглового рентгеновского отражения (HASYLAB/DESY, Германия).

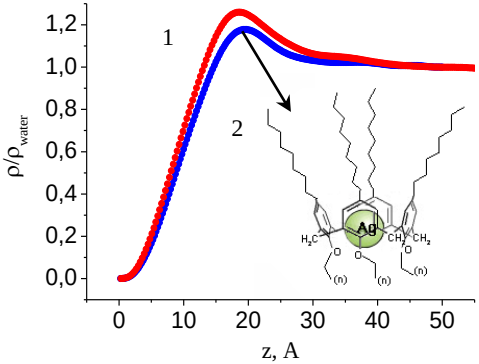


Рис. 2. Определение возможной модели комплексообразования молекулы КА-2 и иона серебра.

Из полученных результатов было рассчитано удельное сопротивление монослоев с лигатурой (кривая 2, рис. 2) и без (кривая 1, рис. 2). По рассчитанным данным был установлен эффект комплексообразования и определено возможное положение иона серебра в молекуле каликс[4]арена – внутри «конуса», образованного бензольными кольцами.

Электрохимический синтез люминесцирующих координационных соединений лантаноидов в ячейке с биполярным электродом на границе раздела фаз металл-раствор.

Нестеренко Р. Ю., Офлиди А. И., Панюшкин В. Т.

Кубанский государственный университет, Краснодар

Люминесцирующие координационные соединения лантаноидов с производными ароматических и гетероциклических карбоновых кислот представляют широкий практический интерес, так как данные вещества могут быть использованы для изготовления люминесцирующих хемосенсоров, в которых эммитером является ион лантаноида, а фотоколлектором – используемый лиганд.

Одним из новых методов получения таких веществ является метод электрохимического синтеза ячейке с биполярным жидким ртутным электродом, позволяющий получать комплексные соединения лантаноидов без использования металлических РЗЭ и предусматривающий применение в качестве одного из электродов жидкой биполярной мембраны. В общем виде принцип действия данного метода может быть представлен следующим образом:

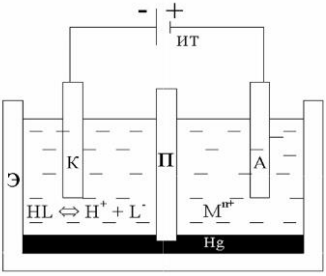


Рис 1. Схема ячейки с жидким биполярным ртутным электродом для синтеза координационных соединений. (К – катод, А – анод, Э – электролизер (ячейка), П – перегородка, ИТ – источник тока).

При электросинтезе координационных соединений биполярный электрод со стороны раствора лантаноида является катодом, а со стороны раствора лиганда – анодом. В ходе процесса ион лантаноида восстанавливается на катоде, затем лантаноид диффундирует через фазу жидкой ртутной мембраны и окисляется со стороны лиганда на аноде, образуя комплекс на границе раздела ртуть - неводный раствор лиганда.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№08-03-12055-офи, 09-03-00595-а) и Минобрнауки (проект РнП 2.1.1.2371).

СИНТЕЗ НОВЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ РЕЦЕПТОРОВ НА ОСНОВЕ ТИА- И КАЛИКС[4]АРЕНОВ В КОНФОРМАЦИИ *1,3-АЛЬТЕРНАТ*[10]

Овсянников А.С, Попова Е.В., Соловьева С.Е., Антипин И.С., Коновалов А.И.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова РАН, 420088, г. Казань, ул. Арбузова, 8. E-mail: svsol@iopc.knc.ru

Синтезированы новые производные п-трет-бутилтиакаликс[4]арена с пиридиновыми I и пиримидиновыми II (рис 1) группами на нижнем ободе в конформации 1,3-альтернат и каликс[4]арена III, замещенного по верхнему ободу в конформации конус (рис.1), представляющих интерес в качестве строительных блоков для получения молекулярно-координационных структур и комплексообразователей. Строение полученных соединений подтверждено методами 1H и 13C ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии, MALDI-TOF-масс спектрометрии, а их чистота - методом ТСХ и элементным анализом.

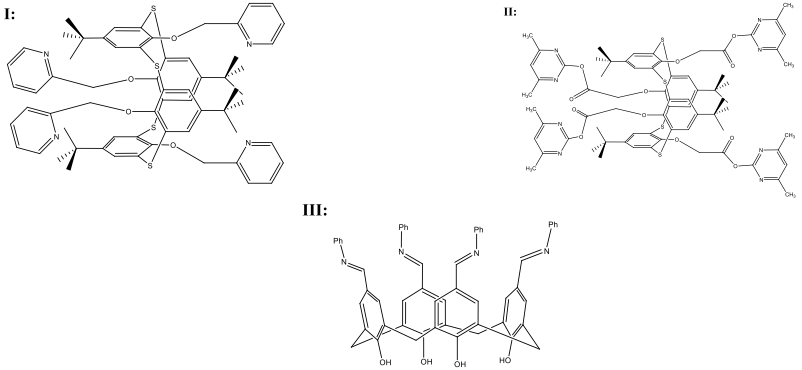


Рис.1.

[10] Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-03-92211)

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕСТРУКЦИИ ПВХ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ, ПРОИСХОДЯЩИХ В РЕЗУЛЬТАТЕ ЭТОГО ПРОЦЕССА

К.А. Полозков А.Е. Чалых , , В.В. Матвеев , А.Д. Алиев

ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина

Общеизвестно, что основной проблемой ПВХ является его весьма низкая стабильность. Под действием тепла, УФ-света, кислорода, излучений и др. он легко деструктирует с образованием последовательностей двойных ненасыщенных C=C связей в остове цепи.

Низкую стабильность ПВХ связывают с возможным присутствием в составе макромолекул лабильных группировок, активирующих распад полимера, отличных от последовательностей из нормальных винилхлоридных звеньев. Подавляющее большинство исследователей считает, что такими группировками являются: а) атомы хлора, связанные с третичными атомами углерода C-Cl (Ат); б) вицинальные атомы хлора в составе макромолекул ~CH2-CHCl-CHCl-CH2~ (Ав); в) концевые ненасыщенные группы типа ~CH=CH2 и/или ~CCl=CH2; г) ð-хлораллильные группы; д) кислородсодержащиепероксигруппы.

Цель настоящей работы – анализ фазовых превращений, сопровождающих термодеструкцию ПВХ. Предварительный расчет параметров растворимости ПВХ и эластомера, цепи которого построены из полиеновых звеньев, показал, что деструкция должна сопровождаться процессом расслаивания системы – сегрегацией звеньев эластомера. Для доказательства этого эффекта нами проведены структурно – морфологические исследования.

Исследования проводились на пленках ПВХ, полученных из 1%-х растворов в ТГФ и ДХЭ. Полученные образцы отжигались при температурах 180 – 250 оС в течение 5-120 минут.

Для исследования полученных образцов были использованы следующие методы: электронная микроскопия, рентгено - структурный микроанализ, ТГМ, ДСК.

По данным рентгеновского микроанализа были построены кривые дегидрохлорирования ПВХ, которые были использованы для расчета энергии активации процесса.

Данные электронной микроскопии показали, что в отожженных образцах действительно появились новые слабоконтрастные фазовые образования, которые с учетом осмирования можно идентифицировать как последовательности двойных связей.

Метод ДСК показал появление второй температуры стеклования в исследуемых образцах, что также свидетельствует об образовании лабильных фаз.

Таким образом, мы пришли к выводу, что в процессе термодеструкции ПВХ образуется блок сополимер ПВХ и эластомера, что должно учитываться при анализе растворимости ингредиентов в ПВХ.

СИНТЕЗ ПЕРОКСИДНЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ Mg-Al и Zn-Al СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ.

Т.А. Трипольская, И.В. Похабова, Г.П. Пилипенко, Е.Г. Ипполитов

Ленинский пр.31, Москва, 117907 Россия;
тел.: (7-095)-955-4850, Факс: (7-095)-954-1279, e-mail:tatri@igic.ras.ru

Основные принципы супрамолекулярной химии использованы для создания устойчивых супраструктур типа "хозяин-гость" с максимально возможным и регулируемым содержанием активного кислорода. Возможность получения пероксидсодержащих супрамолекул определяется структурными особенностями и составом исходных матриц. Подбирая матрицы "хозяина", мы исходили из того, что комплементарность пероксиду водорода будет реализована, если их структуры содержат гидроксогруппы и молекулы воды.

Этим условиям наиболее полно отвечают слоистые двойные гидроксиды (СДГ) общей эмпирической формулы $[M^{2+}_{1-x}Al_x(OH)_2](An^{n-})_{x/n}mH_2O$. В работе исследовано взаимодействие Mg-Al и Zn-Al (СДГ), где (A^{n-}) – CO_3^{2-} или OH^- и их модифицированных аналогов с пероксидом водорода. Найдены оптимальные условия получения пероксидных супрамолекулярных структур, содержащих рекордное и регулируемое содержание активного кислорода. Получены устойчивые супраструктуры с содержанием активного кислорода (21 и 15 масс.%) на основе Mg-Al и Zn-Al СДГ соответственно.

Во всех исследованных случаях количество активного кислорода, которое интеркалируется в слоистые структуры при синтезе в растворах пероксида водорода примерно в 2 раза больше, чем при синтезе в парах пероксида водорода.

Показано, что в рамках существующей слоистой структуры в результате реакции с пероксидом водорода может изменяется окружение катионов в ее структурообразующем слое. В данном случае вместо гидроксоионов магния или цинка образуются пероксо- или гидропероксо-ионы. Такой результат получен впервые.

Работа выполнена при финансовой поддержке фондов: РФФИ (проект № 02-03 32136), Ведущие научные школы (НШ 1791. 2003.3)

КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ГРАДИЕНТАХ

Протасов И.Г., Чалых А.Е.

ИНХЭ РАН. Г. Москва, Ленинский пр-т д.31

Изучена кинетика роста кристаллов [2-[[2-(J-О-Этоксифенокси)этил]амино]пропил-2-метоксибензолсульфаноамида (ЭМБС) в градиентном растворе с пропиленгликолем (ПГ).

Показано, что рост кристаллических дендритных структур происходит с различной скоростью по различным направлениям. Скорость роста в направлении оптической границы (области расстекловывания) в 2,5 - 3 раза превышает скорость роста дендритов в направлении нормальном оптической границе. Анализ трансформации распределения концентрации на границе растущей кристаллической фазы показал, что максимальная скорость роста соответствует постоянству концентраций компонентов, а минимальная – движению фронта кристаллизации в градиенте концентраций сторону уменьшения концентраций ЭМБС.

Интересно отметить, что по мере смещения фронта в область малых концентраций ЭМБС морфология кристаллов изменяется от плотной дендритной до игольчатой. Степень анизодиаметрии игольчатых кристаллов, которая определялась по отношению длины к поперечному сечению, изменяется от 7 к 1 до 14 к 1, что также, вероятно, связано с изменением концентрации ЭМБС вблизи растущей поверхности кристалла.

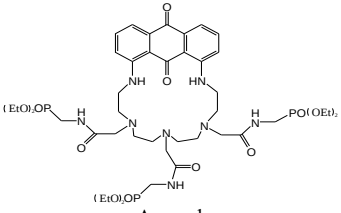
Рост кристаллов ЭМБС в концентрационном градиенте приводит к искажению концентрационного профиля и изменению концентраций ПГ на поверхности растущего кристалла. В результате обработки концентрационных профилей был определен состав раствора, контактирующий с растущей поверхностью кристалла. Концентрация ЭМБС в растворе с течением времени наблюдения снижается, асимптотически приближаясь к равновесному значению при данной температуре.

СТАБИЛЬНОСТЬ МОНОСЛОЕВ ЛЕНГМЮРА НА ОСНОВЕ ВОДОРАСТВОРИМОГО МАКРОЦИКЛИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДНОГО АНТРАХИНОНА [1]

О.А.Райтман[a], К.П.Лукин[a], А.Лемён[b], Е.Ранюк[b], Р.Гиляр [b], В.В.Арсланов[a]

[a] ИФХЭ РАН 119991, Москва, Ленинский пр., 31/4, pcss_lab@mail.ru
[b] Universite de Bourgogne, ICMUB (UMR 5260), 9 avenue Alain Savary, BP 47870, 21078 Dijon Cedex, FRANCE

Рассмотрена проблема создания высокоэффективных сенсорных систем на основе ультратонких организованных слоев для селективного определения различных аналитов. Представлены результаты исследования физико-химических свойств и стабильности монослоев Ленгмюра из нового макроциклического производного антрахинона (Антрафос) в связи с перспективами использования этого лиганда в качестве активного элемента сенсора на ионы тяжелых металлов.



Антрафоса

Показано, что при увеличении температуры системы с 20 до 60 ºС площадь монослоя, соответствующая 2D-переходу из жидко-расширенного состояния в жидко-конденсированое, увеличивается на 120 A^2/молекула. Аналогичный эффект наблюдается также при циклировании монослоя: после трех циклов «сжатие-расширение» поверхностное давление монослоя увеличивается с 12,5 до 17,5 мН/м. Эти данные свидетельствуют о том, что как термические, так и механические воздействия на монослой приводят к повышению однородности распределения молекул лиганда на поверхности воды и не способствуют его растворению в этой субфазе. Обсуждаются причины высокой стабильности монослоя Ленгмюра из водорастворимого Антрафоса и возможность его использования для формирования прекурсионных слоев с заданной организацией для получения твердотельных элементов сенсоров на основе пленок Ленгмюра-Блоджетт.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ

ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ В ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ИММУНОСЕНСОРАХ

Т.Ю. Русанова, Н.А. Юрасов, Е.В. Гришанина

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
Саратов, 410012, ул. Астраханская, 83. E-mail: tatyanar@mail.ru

В последние десятилетия в аналитической практике широкое распространение получили пьезоэлектрические иммуносенсоры, основанные на детектировании взаимодействия антиген-антитело. Для иммобилизации иммунореагентов на поверхность пьезокварцевого резонатора (ПКР) обычно используют методы физической адсорбции, включения в гель и др. Нами для формирования сенсорного покрытия использована технология Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ).

Для разработки иммуносенсора для определения пирена на поверхность ПКР наносили пленки ЛБ арахиновой и пиренбутановой кислот. Предварительно было показано образование стабильных смешанных монослоев на основе этих соединений и выбраны оптимальные параметры переноса монослоев на твердую поверхность (соотношение компонентов, pH субфазы, поверхностное давление переноса). Определение пирена в водных растворах проводили с использованием конкурентного формата иммуноанализа. При этом в анализируемый раствор добавляли определенное количество специфичных к пирену антител, и, в зависимости от наличия пирена в растворе, антитела образовывали иммунокомплекс либо с пиреном в растворе, либо с пиренбутановой кислотой на поверхности резонатора.

Альтернативным подходом для создания иммуносенсоров являлось нанесение на поверхность ПКР специфических антител. Однако они хорошо растворимы в воде, и не образуют стабильных монослоев на поверхности воды. Поэтому для иммобилизации антител на поверхность ПКР наносили три монослоя арахиновой кислоты (последний монослой был ориентирован углеводородными радикалами к подложке), а затем по карбоксигруппам кислоты пришивали антитела с использованием карбодиимидного метода. В данном формате иммуноанализа к раствору аналита добавляли его конъюгат с белком, при этом конкуренция между ними за места связывания антител на поверхности сенсора приводила к возникновению аналитического сигнала, обратно пропорционального концентрации аналита в пробе Данный формат использован для определения левомицетина в водных средах.

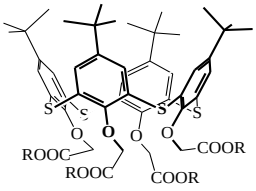
ВЛИЯНИЕ КОНФОРМАЦИИ НА РЕЦЕПТОРНЫЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ ТРЕТ-БУТИЛТИАКАЛИКС[4]АРЕНА [1]

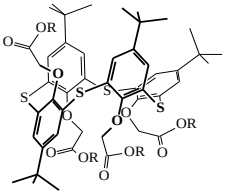
Г.Д.Сафина, О. М. Гаврилова, М.А.Зиганшин, И.И.Стойков, И.С.Антипин, В.В.Горбачук

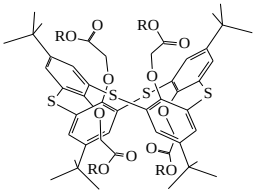
Казанский государственный университет
420008, Казань, ул. Кремлевская, 18.

Важнейшим параметром, оказывающим влияние на рецепторные свойства каликсаренов по отношению к молекулам «гостей», является конформация молекул каликсарена.

Целью данной работы было изучение влияния конформации каликсарена на его рецепторные свойства на примере производных *трет*-бутилтиакаликс[4]арена в конформации *конус*(**1, 4**), *частичный конус*(**2, 5**) и *1,3-альтернат*(**3, 6**).







1 R = H **2** R = H **3** R = H
4 R = CH_2CH_3 **5** R = CH_2CH_3 **6** R = CH_2CH_3

Статическим методом парофазного газохроматографического анализа определены термодинамические параметры образования клатратов в системах парообразный «гость» - твердый «хозяин». Методом ТГ/ДСК анализа определены состав, термическая стабильность и тепловые эффекты процесса разложения насыщенных клатратов каликсаренов. Рецепторные свойства каликсаренов в тонких пленках по отношению к парообразным органическим соединениям изучались с помощью сенсоров на основе кварцевых микровесов.

Было обнаружено значительное уменьшение состава и термической стабильности клатратов в серии **4** >> **5~ 6**. В ряду каликсаренов **1-3**, наблюдается большая емкость каликсарена **2** по отношению к гидрофобным соединениям. В то же время устойчивых клатратов данного хозяина с алифатическими спиртами не образуется.

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 08-03-01107-а и BRHE (REC-007).

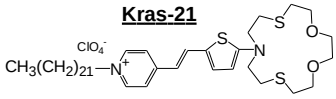
ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ Hg^{2+} НА СВОЙСТВА МОНОСЛОЕВ НОВОГО КРАУНЗАМЕЩЕННОГО ХРОМОИОНОФОРА. [1]

С.Л. Селектор[а], Д.А. Силантьева[а], О.А.Райтман[а], О.А. Федорова[б], Е.В. Луковская[б], Э. Абрахам[в], В.В. Арсланов[а]

аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина, Москва pcss_lab@mail.ru
б МГУ им. Ломоносова, Химический факультет, Москва
в ЦФМОЭк Университета Бордо 1, Франция

Краунсодержащие хромоионофоры привлекают пристальное внимание исследователей благодаря сочетанию в одной молекуле фоточувствительности со способностью к молекулярному распознаванию.

Kras-21



В данной работе проведены исследования взаимодействия монослоев Ленгмюра нового дифильного краун-замещенного хромоионофора KRAS-21 с катионами Hg^{2+}. Электронные спектры поглощения монослоев непосредственно на водной субфазе в процессе их формирования и сжатия получали с помощью оптоволоконного спектрофотометра AvaSpec-2048 FT-SPU. Измерения показали, что при введении в субфазу катионов Hg^{2+} в спектрах монослоя KRAS-21 появляется новая полоса поглощения при 390 нм, свидетельствующая об образовании комплекса данного хромоионофора с катионами ртути. Причем интенсивность этой полосы растет, а интенсивность полосы поглощения несвязанного хромоионофора значительно снижается с ростом концентрации катионов в субфазе. При содержании в водном растворе 0,4 mM $Hg(ClO_4)_2$ образующиеся комплексы становятся основным компонентом монослоя KRAS-21. Причем в отличие от систем, формируемых на деионизованной воде, образование H-агрегатов в процессе сжатия монослоя на субфазе, содержащей катионы Hg^{2+}, не происходит даже при предельно высоких давлениях (до 45-50 мН/м) и низкой концентрации катионов (до 0,03 мМ). Подчеркнем, что наблюдаемые изменения спектра необратимы и полоса поглощения комплекса 390 nm сохраняет и форму, и положение при снижении поверхностного давления до 0 мН/м. Эта полоса регистрируется и в спектрах монослоев, перенесенных на твердые подложки. Кроме того присутствие связанных в комплексы катионов Hg^{2+} в пленках Ленгмюра-Блоджетт, сформированных на субфазе, содержащей перхлорат ртути, подтверждено методом РФЭС.

[1] Ссылка на грант

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ КОБАЛЬТА В СОПОЛИМЕРЕ ПОЛИЭТИЛМЕТАКРИЛАТА С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Соколов М.Е., Колоколов Ф.А.

Кубанский государственный университет, Краснодар

В последнее время наблюдается растущий интерес исследователей к проблеме синтеза наночастиц металлов, внедренных в полимерную матрицу. Однако химическое и механическое взаимодействие наночастиц металлов с полимерной матрицей создает иные условия для их роста в отличие от синтеза без участия полимерной матрицы. Поэтому в данной работе было изучено влияние концентрационного соотношения сополимера полиэтилметакрилата с акриловой кислотой (100: 1) и вводимого Co^{2+} на размер образующихся наночастиц кобальта.

Нами была получена серия 10%-ных растворов данного сополимера в толуоле с содержанием Co^{2+} на одну карбоксильную группу сополимера (1:1; 0,9:1; 0,8:1; 0,6:1). Восстановления Co^{2+} проводили гидразин моногидратом.

Величины размерных параметров, характеризующих полученные наноструктуры, контролировались методами атомно-силовой и электронной растровой микроскопией. Образцы для исследования получали нанесением на алюминиевую фольгу с последующим высушиванием и отжигом при 550ºС. Микроскопические исследования полученных образцов показали наличие в структуре полимерной матрицы сферических металлических включений с размером от 90 до 10 нм в зависимости от соотношений Co^{2+} : сополимер (Таблица 1).

Таблица 1. Размеры наночастиц в зависимости от соотношения координационных групп полимера к содержанию металла

Соотношение Co^{2+} на одну карбоксильную группу сополимера	Размер образовавшихся частиц, нм
1 : 1	80-100
0,9 : 1	50-60
0,8 : 1	20-30
0,6 : 1	10-20

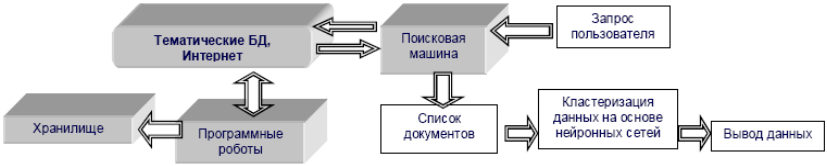
Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №08-03-99042-р_офи; №08-03-12055-офи) и гранта Президента РФ для молодых кандидатов наук (грант № МК-5807.2008.3).

МЕТОДЫ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОГО ПОИСКА ОБРАБОТКИ ИНФОРМАЦИИ В СОВРЕМЕННЫХ НАНОТЕХНОЛОГИЯХ.

Д. Н. Тюрин, В. А. Котенев, А.Ю.Цивадзе

Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН
Институт физической химии и электрохимии РАН им. А.Н.Фрумкина
119991, Москва, Ленинский просп., 31.
e-mail: kotenev2006@yandex.ru; denis@m-protect.ru

В последнее время особый интерес приобрели наноразмерные и наноструктурированные металл-оксидные слои и структуры, демонстрирующие уникальные функциональные свойства, например сенсорные, каталитические, электрические, оптические. В этой связи большое практическое значение имеет изучение процессов низко- температурного окисления металлов, и в частности железа. В настоящей работе представлены интеллектуальные методы нахождения технологических параметров получения покрытия пленок с заданными свойствами на основе самоорганизующихся тематических карт Кохонена (рис.1). Нейронная сеть это программа обработки информации, которую можно обучать на примерах.



На запрос пользователя интеллектуальный робот перемещается по гипертекстовой структуре портала, запрашивает документ и рекурсивно возвращает все документы, на которые данный документ ссылается. Собранные роботами документы складываются в хранилище. Хранилище содержит большое количество объектов данных. Получение и выполнение запросов пользователей - это задача модуля "поисковая машина". Полученные изображения подвергаются дальнейшей обработке изображения с целью улучшения его визуального качества. Здесь можно применить фильтры на основе преобразования Гаусса, полосовые фильтры с ограниченным носителем, фильтры для выделения контуров изображений и фильтр усиления локальных контрастов. Дальше интеллектуальная обработка – выделение образов глобул (форма эллипса). В изображении с помощью фильтрации выделяются примитивы имеющих форму глобул - обработки данных перебора вида объекта под различными углами, масштабами, смещениями учитывающие форм-фактор каждой частицы, наклон главной оси частицы к выбранному направлению. Полученные параметры поисковой системы помещаем в нейронную сеть для получения топологического упорядочивание многопараметрической информации. Полученные тематические карты содержат группы в некотором смысле похожих наблюдений, которым может быть приписан групповой семантический смысл. На карте показано, что для получения протяженных стержнеобразных глобул необходимы условия: температура окисления пленок от 50°С до 100°С, давление газа при распыление пленок 10-3 - 10-4Торр. Были проведены серии экспериментов по получению пленок железа полученного реактивным распылением в вакууме и последующим низкотемпературным окислением. Методами атомно-силовой микроскопии с цифровой обработкой изображений и нейросетевого поиска проконтролирован и оптимизирован процесс получения покрытия пленок с заданными условиями. По данным морфологических исследований после низкотемпературного окисления поверхностный слой имеет сложную структуру: наночастицы металла, окруженные оксидной фазой образуют в результате слияния протяженные стержнеобразные глобулы со средним размером 100-200 нм в длину и 20-30 нм в диаметре. Цифровая обработка изображений позволила выявить рост поверхностных металл-оксидных зерен в процессе окисления. Ближайшей целью этого направления является создание интеллектуальных баз данных экспериментального материала и экспертной системы на web-портале, которая впоследствии может использоваться в физикохимии с целью анализа и выявление особенностей новых наноматериалов.__

НАНОСТРУКТУРЫ ЯДРО/Ag-ОБОЛОЧКА КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ТЕРМОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ЛАЗЕРНОЙ ГИПЕРТЕРМИИ ОПУХОЛЕЙ

М.А. Филиппенко, М.Е. Карцева, В.В. Высоцкий, О.В. Дементьева

Лаборатория поверхностных явлений в полимерных системах
ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский проспект д.31, г. Москва 119991, Россия, e-mail: dema_ol@mail.ru

В последние годы большое внимание исследователей привлекают композитные частицы с диэлектрическим ядром и оболочкой из Au или Ag, способные выступать в качестве термосенсибилизаторов в локальной лазерной гипертермии опухолей. Эта способность обусловлена тем, что максимум поверхностного плазмонного резонанса (ППР) таких структур можно настраивать на заданную длину волны (например, смещать его в длинноволновую область) путем изменения (увеличения) отношения диаметра ядра к толщине оболочки. Согласно теоретическим оценкам, по своим оптическим характеристикам композитные частицы с Ag оболочкой существенно превосходят аналогичные структуры с оболочками из Au, однако получить их на практике достаточно сложно.

Возможность синтеза сплошной серебряной оболочки на частицах-ядрах из полистирольного латекса путем доращивания адсорбированных на ядрах наночастиц Ag в растворе, содержащем ионы Ag+ и аскорбиновую кислоту, была продемонстрирована нами ранее. Представленная работа является продолжением этих экспериментов и посвящена разработке способов получения композитных частиц ядро/Ag-оболочка, потенциально пригодных для диагностики и терапии опухолей. (При этом были использованы частицы-ядра различных природы и формы).

Основные результаты работы состоят в следующем.

Синтезированы композитные наноструктуры со сферическими ядрами из SiO2 (или ядрами анизотропной формы из FeOOH) и серебряной оболочкой. Выполнен анализ спектров поглощения таких структур, и установлено, что максимум ППР для них находится в диапазоне 600ð900 нм, т.е. имеет место его сильный батохромный сдвиг относительно положения, характерного для резонанса обычных сферических наночастиц серебра.

Выполнены эксперименты по модификации композитных частиц ядро/Ag-оболочка молекулами тиолированного полиэтиленгликоля (ПЭГ) или поливинилпирролидона и исследована их устойчивость в растворе сильного электролита (NaCl).

Показано, что конъюгирование частиц ядро/Ag-оболочка с молекулами тиолированного ПЭГ обеспечивает их пролонгированную циркуляцию в кровяном русле и, как следствие, повышает эффективность их термосенсибилизирующего действия в локальной гипертермии опухолей.

В настоящее время проводятся исслдования *in vivo* полученных наноструктур «ядро/оболочка» в локальной лазерной гипертермии.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ СОПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ[11]

Хасбиуллин Р.Р., Герасимов В.К., Чалых А.Е.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

Традиционно при исследовании композиционной неоднородности статистических сополимеров используют ЯМР и Фурье-ИК спектроскопию. В настоящей работа показано, что аналогичная информация может быть получена методом ДСК при соответствующей обработке термограмм.

Исследования выполнены на статистических сополимерах этилена с винилацетатом и этилена с виниловым спиртом различного состава. Данные о композиционной неоднородности сополимеров были получены методом ЯМР высокого разрешения и использованы при сопоставлении с данными ДСК.

Термические измерения проводили на установке Netzsch 204 F1 Phoenix при скоростях нагревания 5 и 10 град/мин в интервале температур от –100 до 150°С.

Установлено, что термограммы сополимера в области плавления кристаллических фаз имеют ярко выраженную асимметричную форму пика, связанную с последовательным плавлением кристаллитов различных размеров и дефектности. Форма пика не зависит от скорости проведения эксперимента, что свидетельствует о влиянии на асимметрию пика надмолекулярной организации сополимера.

Показано, что подобные кривые могут быть аппроксимированы суммой гауссиан, каждая из которых характеризует процесс плавления кристаллитов определенного размера. По результатам разложения получен набор температур плавления и долей кристаллитов, соответствующих им.

Используя уравнение, связывающее температуру плавления кристаллитов с их размерами, были определены протяженности последовательностей звеньев этилена, участвующих в формировании кристаллической фазы.

Полученные результаты согласуются с композиционной неоднородностью, определенной методом ЯМР высокого разрешения.

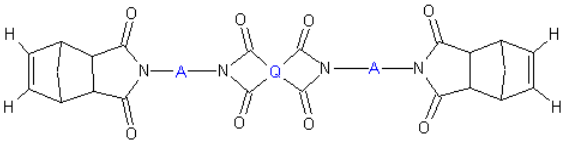
[11] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-00245)

ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ ТРЕХМЕРНОЙ СТРУКТУРЫ В СВЯЗУЮЩЕМ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДА

Черевань А.С[1]. , Костина Ю.В.[1,2] , Бондаренко Г.Н.[1], Алентьев А.Ю.[1,3]

[1] Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
[2]МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет

Одной из распространенных схем создания полимерных конструкционных материалов (ПКМ) является метод полимеризации мономерных реагентов (ПМР), промежуточным продуктом которого является олигоимид, содержащий в своем составе норборненовый цикл с двойной связью.



Известно, что в бициклических соединениях, тем более в соединениях, содержащих двойную связь, при температуре выше 300 °С происходят резкие изменения строения. После отжига образуется трехмерная сшитая структура, обладающая высокими прочностными свойствами.

Работа по изучению температурных режимов раскрытия двойной связи норборненового цикла проводилась на модельном соединении, в качестве которого был выбран N-фенилимид норборнендикарбоновой кислоты, строение которого весьма схоже со структурой концевых групп олигоимида.

Основным методом исследования выбрана высокотемпературная ИК-Фурье спектроскопия, позволяющая фиксировать структурные изменения и изменения в химическом строении соединений, происходящие в условии повышенных температур. Для уточнения результатов данные спектроскопии были сверены с результатами ДСК и ТГА. Были изучены механизмы высокотемпературного процесса раскрытия двойной связи с образованием трехмерных нерастворимых сшитых структур, проведены квантовохимические расчеты пути реакции.

ЭФФЕКТ РАДИАЦИОННОХИМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА АДГЕЗИОННЫЕ И ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА И ВИНИЛАЦЕТАТА[12]

Щербина А.А., Гладких Ю.Ю., Чалых А.Е.

Учреждение академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

Проблема изучения механизма формирования и разрушения адгезионных соединений полимерных адгезивов с субстратами различной природы связана с оценкой влияния физической или химической сетки пространственных связей, существующей в адгезиве, на прочностные характеристики. В рамках классической диффузионной теории адгезии развитой в работах Воюцкого и Васенина, а затем Wool, Бойко и другими, высказывается предположение, что формирование адгезионного соединения связано с мелко и крупномасштабными движениями макромолекулярных цепей к и через межфазную границу. Однако прямые доказательства этого механизма отсутствуют. Для решения этой задачи, с нашей точки зрения, необходимо проведение специальных исследований по созданию сетки в адгезиве до момента формирования адгезионного соединения, а также прямое изучение диффузии макромолекул адгезива через межфазную границу.

Поэтому, в работе проведены систематические исследования деформационно-прочностных свойств СЭВА до и после обработки быстрыми электронами от состава СЭВА и различных доз облучения. Как и предполагалось, в процессе облучения в сополимере формируется сетка химических связей, плотность которой увеличивается с ростом дозы облучения, изменяется степень кристалличности сополимеров и состав аморфной фазы. Оценена поверхностная энергия радиационно-модифицированных сополимеров и рассчитана термодинамическая работа адгезии. Исследована адгезионная способность сшитых сополимеров по отношению к различным полимерным субстратам. Показано, что появление сетки в сополимерах снижает пластичность адгезива, что отрицательно сказывается как на кинетике формирования адгезионного соединения, так и на характере распространения трещины в зоне разрушения при расслаивании соединения.

[12] Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант номер 08-03-00245

КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ТРИ- И ТЕТРАЗАМЕЩЕННЫХ ПО НИЖНЕМУ ОБОДУ *П-ТРЕТ*-БУТИЛТИАКАЛИКС[4]АРЕНОВ, СОДЕРЖАЩИХ РАЗЛИЧНЫЕ АМИДНЫЕ, СЛОЖНОЭФИРНЫЕ И ГИДРОКСИЛЬНЫЕ ГРУППЫ НА НИЖНЕМ ОБОДЕ, ПО ОТНОШЕНИЮ К НЕКОТОРЫМ АНИОНАМ[1]

А.А. Янтемирова, А.А. Онищенко, А.С. Анискин, И.И. Стойков, И.С. Антипин

Казанский государственный университет
420008, Казань, ул. Кремлевская, 18.

Анионы играют ключевую роль во многих биологических и химических процессах. Развитие исследований в области анион-рецепторных биомиметиков направлено на создание синтетических аналогов природных соединений для более глубокого понимания ряда биологических процессов.

Для разработки подхода к созданию рецепторов на анионы нами было предложено ввести в дизамещенный п-трет-бутилтиакаликс[4]арен, содержащий N-п-нитрофенильные группы на нижнем ободе, дополнительные фрагменты (сложноэфирный, амидный) для увеличения предорганизации и способности макроцикла подстраиваться под «гостя», сохранив при этом конформацию конус. Путем последовательного алкилирования были получены целевые соединения.

Структура новых макроциклов охарактеризована комплексом физических методов: ЯМР 1H, 13C, ИК-спектроскопией, масс-спектрометрией. С помощью УФ спектроскопии изучены рецепторные свойства полученных соединений по отношению к анионам различного типа: сферическим (F-, Cl-, Br-, I-), Y-образному (CH3COO-) и тетраэдрическому (H2PO4-).

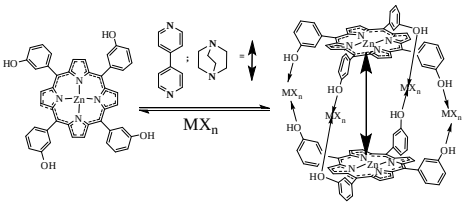
[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (08-03-90403-Укр, 08-03-91106-АФГИР), программы совместных грантов CRDF (RUC1-2910-KA-07).

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОРФИРИНОВЫЕ ДИМЕРЫ.

Ю. П. Ящук, В. С. Тюрин

Институт Физической Химии и Электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
119991, Москва, Ленинский просп., 31.
E-mail: Jullietta85@yandex.ru

Целью данной работы является конструирование порфириновых супермолекул, образование которых происходит в результате координационной самоассоциации молекулярных компонентов. Были исследованы процессы самосборки координационных димеров из тетракис-мезо-(3-гидроксифенил)порфиринатоцинка с рядом катионов металлов и экзобидентатных лигандов.



Методом MALDI-TOF масс-спектроскопии зафиксировано образование супрамолекулярных димеров различного строения. В частности, координационный димер с трихлоридом лантана содержит внутримолекулярную полость, внутри которой возможна обратимая координация 4,4'-бипиридина. Показана возможность синтеза супрамолекулярных биспорфириновых структур, устойчивость которых обеспечивается за счет четырех координационных центров связывания с внешними ионами металла.

Литература.

1. Ю. П. Ящук, В. С. Тюрин, И. П. Белецкая. Супрамолекулярные биспорфириновые клетки: дизайн и пути самосборки супрамолекулярных биспорфириновых структур – элементов молекулярных наномоторов и наносенсоров. *Физикохимия поверхности и защита материалов*, **2008**, т. 44(6), 608–614.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ БИСПОРФИРИНОВЫЕ КЛЕТКИ

Ю. П. Ящук, В. С. Тюрин

Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН
Институт Физической Химии и Электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
119991, Москва, Ленинский просп., 31.
e-mail: Jullietta85@yandex.ru

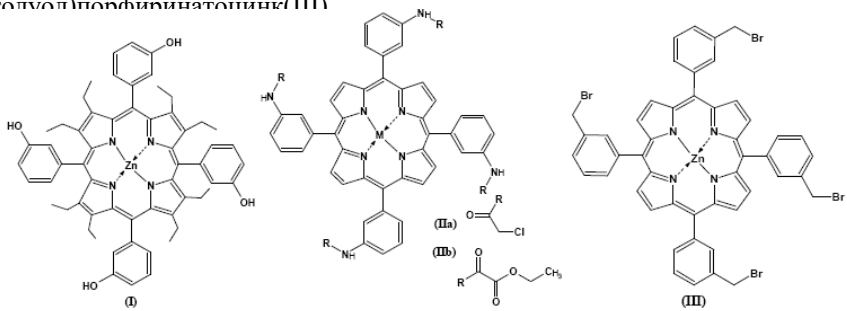
Координационные структуры, содержащие металлопорфирины, представляют собой особую группу структурно-организованных систем, молекулярные компоненты которых обладают уникальной селективностью, а условия их образования и стабильность зависят от природы металла и свойств исходного металлопорфирина, лежащего в основе супрамолекулы.

Целью данной работы является создание супрамолекулярной клетки, состоящей из двух металлопорфириновых фрагментов, соединенных посредством аксиальной координации бидентатного лиганда, а также периферийных центров связывания с катионами метала.

Первоначально были осуществлены попытки синтеза целевой структуры на основе тетракис-мезо-(3-гидроксифенил)порфиринатоцинка. При взаимодействии данного металлопорфирина с катионами лантана и 4,4’-бипиридином было зафиксировано обратимое образование супрамолекулярных димеров различного строения.

С целью получения более устойчивых димерных ассоциатов, дальнейший выбор структурных компонентов формируемой системы был сделан в пользу металлопорфиринов содержащих более сильные лигандные центры на периферии макроцикла и обладающих хорошей растворимостью в неполярной среде.

В ходе работы получен ряд функциональных производных тетрафенилпорфирина: тетракис-*мезо*-(3-гидроксифенил)октаэтилпорфиринатоцинк (I), производные тетракис-*мезо*-(3 аминофенил)порфирина (IIa,b), тетракис-(α-бром-*m*-толуол)порфиринатоцинк(III)



Строение ранее не описанных полученных соединений было изучено методами ПМР-спектроскопии,ЭСП, MALDI-TOF-масс-спектрометрии.

На основе полученных металлопорфиринов был разработан дизайн и пути синтеза координационно-связанных димеров в соответствии с поставленной задачей.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абрахам Э. 80
Агафонова М.Н. 60
Акопова О.Б. 67
Александров Г.Г. 36
Алентьев А.Ю. 7,12,46,85
Алиев А.Д. 74
Андреев А.А. 43
Анискин А.С. 87
Антипин И.С. 60,70,73,79,87
Арсланов В.В. 5,6,8,17, 19, 21,22,26,29,37, 38,58,68,77,80
Архипова И.Н. 14

Бабенко Д.И. 26,38
Басова Е.Ю. 39
Баулин В.Е. 67
Бауэр И. 70
Бирин К.П. 20,56
Богданова Ю.Г. 12,13
Бондаренко Г.Н 7,65,69,85
Борисевич А.А. 40
Брецезински Г. 71
Будылин Н.Ю. 41,42
Буиклиский В.Д. 43,44
Буков Н.Н. 45
Бухараев А.А. 59
Бухтеев А.Е. 41

Валькова Л.А. 54
Вацадзе С.З. 11
Вернигоров К.Б.46
Виноградова Е.В. 47
Волков А.В. 65
Волынкин В.А. 48
Волынкина Т.Ю. 48
Воронов И.И. 49
Высоцкий В.В. 17,58,83

Гаврилова О.М. 79
Гагина И.А. 29
Гатиатулин А.К. 50
Герасимов А.В. 51
Герасимов В.К. 57,84
Гиляр Р. 21,68,77
Гладких Ю.Ю. 23,52,53,86
Глибин А.С. 54
Голованова Т.В. 49
Голядкина Г.А. 15
Горбачук В.В. 50,55,59,79
Горбунова Ю.Г. 6,10,18,20, 47,56
Горин Д.А. 27
Горшкова О.В. 57
Горячева И.Ю. 39,49
Гофтман В.В. 39
Гранкина Т.Ю. 32
Гришанина Е.В. 78
Грюнер М. 70
Гулакова Е.Н. 28

Дементьева О.В. 83
Должикова В.Д. 13
Дубас А.Л. 17,58

Енакиева Ю.Ю. 47,56
Ефимова И.Г. 59

Жаворонок Е.С. 64
Жилов В.И. 56
Жуков А.Ю. 60
Захарова Л.Я. 71
Зиганшин М.А. 50,59,79
Зиганшина С.А. 59
Золотаревский В.И. 17,58
Зяблов А.Н. 15

Иванова Н.В. 22
Ипполитов Е.Г. 75

Йонусаускас Г. 28

Калач А.В. 15,61,62
Калинина М.А. 6,8,17,26,29, 38,58
Карзов И.М. 12
Карцева М.Е. 83
Кириченко Е.Н. 63
Ковалева Н.В. 15
Койфман О.И. 54
Колесникова Е.Ф. 64
Колечко Д.В. 31
Колоколов Ф.А. 14,31,45,81
Коновалов А.И. 70,73
Кондарева А.В. 44
Костина Ю.В. 7,12,46,65, 69,85
Костырина Т.В. 44
Котенев В.А. 82
Красильникова О.К. 24,32,33
Криштопа М.В. 66
Кузнецова С.Л. 44
Куцова Е.Г. 44

Лапкина Л.А. 56
Легков С.А. 65
Лемён А. 21,68,77

Логачева Н.М. 67
Лукин К.П. 21,68,77
Луковская Е.В. 19,80

Мажуга Ю.Г. 13
Макеева Е.А. 30
Маковецкий К.Л. 69
Маркин А.В. 27
Маркова Е.Б. 33
Мартынов А.Г. 18,56
Матвеев В.В. 34,57,74
Михалицына Е.А. 25
Москвичева М.В. 69
Муравьев А.А. 70

Невешкин А.А. 71
Нестеренко Р.Ю. 72
Нефедов С.Е. 56
Нефедова И.В. 56
Никитская Л.М. 15
Николаенко А.А. 45
Норов Ю.В. 7

Овсянников А.С. 73
Осипчук С.А. 41
Онищенко А.А. 87
Офлиди А.И. 72

Павлов П.А. 48
Падалка С.Д. 31
Панкин К.Е. 62
Панов А.В. 64
Панченко П.А. 30
Панюшкин В.Т. 44,45,48,72
Пилипенко Г.П. 75
Погосян А.С. 24,33
Покоева И.В. 49
Полозков К.А. 74
Попова Е.В. 73
Потапкина Д.А. 39
Потеряев А.А. 41
Похабова И.В. 75
Протасов И.Г. 76

Райтман О.А. 9,21,68,77,80
Русанова Т.Ю. 27,62,71,78
Ранюк Е 21,68,77

Сафина Г.Д. 79
Сахаров С.Г. 18
Селектор С.Л. 6,19,22,68,80
Селеменев В.Ф. 15,62
Селиванова А.В. 34
Серебрякова Н.В. 24,32,33
Серов Ю.М. 33
Силантьева Д.А. 34
Сирота А.В. 43

Ситников А.И. 61
Соколов М.Е. 14,81
Солдатов Д.В. 59
Соловцова О.В. 32
Соловьева С.Е. 70,73
Степаненко В.Ю. 52
Стойков И.С. 55,60,79,87

Тепляков В.В. 7
Трипольская Т.А. 75
Турыгин Д.С. 29
Тюрин В.С. 5,34,63,88,89
Тюрин Д.Н. 82
Тюфтин А.А. 70

Федоров Ю.В. 28,30
Федорова О.А. 19,28,30,80
Филиппенко М.А. 83

Хабихер В.Д. 70
Хасбиуллин Р.Р. 84

Целых О.Г. 6

Цивадзе А.Ю. 4,6,10,18,20, 47,56,67,82,

Чалых А.Е. 40,41,42,53,57, 64,74,76,84,86
Черевань А.С. 85
Чукланов А.П. 59

Шапагин А.В. 12,41,42,46
Шапошник А.А. 48
Шейнина Л.С. 6
Шепель Н.Э. 28
Шинкарев С.М. 32
Шкирская С.А. 66
Штыков С.Н. 27,62

Щербина А.А. 23,52,86

Юрасов Н.А. 78

Яблокова М.Ю. 41
Якимова Л.С. 55
Янтемирова А.А. 87
Ящук Ю.П. 88,89