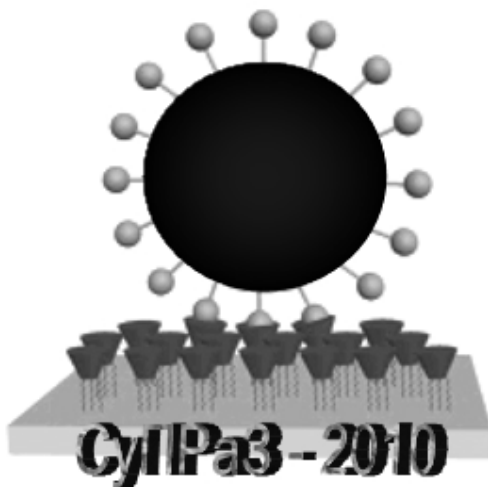


**РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ
ИМ. А.Н.ФРУМКИНА РАН
КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
INTERTECH Corporation**



**II Международная молодежная школа-конференция
«Супрамолекулярные системы на поверхности раздела»**

12 сентября – 16 сентября 2010 г.

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

ТУАПСЕ

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ
II Международной молодежной школы-конференции
«Супрамолекулярные системы на поверхности раздела»

Цивадзе А.Ю., академик (ИФХЭ РАН, Москва) - председатель
Арсланов В.В., д.х.н., проф. (ИФХЭ РАН, Москва) – зам. председателя
Горбунова Ю.Г., д.х.н. (ИФХЭ РАН, Москва) – зам. председателя
Селектор С.Л., к.х.н. (ИФХЭ РАН, Москва) - ученый секретарь
Алфимов М.В., академик (ЦФ РАН, Москва)
Антипин И.С., чл.-корр. РАН (КГУ, Казань)
Антипин М.Ю., чл.-корр. РАН (ИНЭОС РАН, Москва)
Белецкая И.П., академик (МГУ, Москва)
Вацадзе С.З., д.х.н. (МГУ, Москва)
Громов С.П., член-корр. РАН (ЦФ РАН, Москва)
Guilard R., Professor (Université de Bourgogne, Dijon, France)
Denat F., Dr. (Université de Bourgogne, Dijon, France)
Золотов Ю.А., академик (ИОНХ РАН, Москва)
Камалов Г.Л., академик НАНУ (Физико-химический Институт НАНУ, Одесса)
Койфман О.И., чл.-корр. РАН (ИГХТУ, Иваново)
Коновалов А.И., академик (ИОФХ КазНЦ РАН, Казань)
Lemeune A., Dr. (Université de Bourgogne, Dijon, France)
Минкин В.И., академик (НИИ ФОХ РГУ, Ростов-на-Дону)
Моисеев И.И., академик (РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, Москва)
Мясоедов Б.Ф., академик (ИФХЭ РАН, Москва)
Панюшкин В.Т., д.х.н., профессор (КубГУ, Краснодар)
Синяшин О.Г., академик (ИОФХ РАН, Казань)
Федин В.П., д.х.н., профессор (ИНХ СО РАН, Новосибирск)

Рабочая группа оргкомитета

к.х.н. Райтман О.А. (ИФХЭ РАН, Москва)	Иванова Н.В. (ИФХЭ РАН, Москва)
к.х.н. Колоколов Ф.А. (КубГУ, Краснодар)	Шокуров А.В. (ИФХЭ РАН, Москва)
к.х.н. Офлиди А.И. (КубГУ, Краснодар)	Бабенко Д.И. (ИФХЭ РАН, Москва)
к.х.н. Соколов М.Е. (КубГУ, Краснодар)	Дубас А.Л. (ИФХЭ РАН, Москва)
к.х.н. Турыгин Д.С. (ИФХЭ РАН, Москва)	Лукин К.П. (ИФХЭ РАН, Москва)
к.х.н. Щербина А.А. (ИФХЭ РАН, Москва)	Силантьева Д.А. (ИФХЭ РАН, Москва)
Александрова Н.Г. (ИФХЭ РАН, Москва)	

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

ОСОБЕННОСТИ ДИЗАЙНА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПЛАНАРНЫХ АНСАМБЛЕЙ С ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯМИ РАЗЛИЧНОГО ТИПА

В.В. Арсланов

*^aИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина,
Москва pcss_lab@mail.ru*

Методы современной синтетической химии позволяют создавать функциональные молекулы различного типа, которые в растворе выполняют заданные операции (переключения). В тоже время, для использования синтезированных соединений в молекулярных устройствах в подавляющем большинстве случаев требуется их иммобилизация в виде ансамблей на поверхности твердого тела (электроды, волноводы, пластины). При этом функциональные возможности молекул (мультистабильность) должны сохраняться. Однако существенное ограничение подвижности как закрепленных на поверхности молекул, так и их фрагментов, приводит к снижению эффективности или полной утрате системой способности реагировать (откликаться) на внешние воздействия. В связи с этим в настоящей работе обсуждаются вопросы закрепления молекул на твердых поверхностях в виде адслоев, ультратонких одно- и многослойных пленок и анализируется возможность реализации перемещений и вращений фрагментов молекул относительно друг друга или подложки. Представлены данные о влиянии молекулярной организации в тонких пленках на осуществление ими рецепторных и сигнальных (репортерских) функций. Предложены пути реализации индуцированных сжатием обратимых конформационных переходов в монослоях Ленгмюра сопряженных систем с тонкой настройкой гидрофильно-липофильного баланса. Показано, что механически индуцированные ориентационные переходы молекул (согласованные переходы в сопряженных системах между «edge-on» и «face-on» состояниями) или их участков, приводящие к образованию «twisted» структуры, отражаются на термодинамических и оптических характеристиках монослоев Ленгмюра. Рассмотрены аллостерические (кооперативные) эффекты и их роль в процессах комплексообразования на поверхности раздела фаз.

СОВРЕМЕННЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННОГО АНАЛИЗА В СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

М. Ю. Антипин

*Институт Элементоорганических Соединений РАН. Москва, 119991, В-334, ул.
Вавилова 28, ИНЭОС РАН*

За последние несколько лет в дифракционных методах изучения строения вещества (монокристалльный и порошковый рентгеноструктурный анализ, методы малоуглового рассеяния, использование синхротронного излучения, методы электронной дифракции, нейтронография и др.) произошли буквально революционные изменения, вызванные появлением и доступностью приборов нового поколения с высокочувствительными CCD детекторами, мощными источниками рентгеновского излучения, а также появлением нового и эффективного программного и компьютерного обеспечения для достаточно быстрого проведения соответствующих структурных расчетов. Это значительно расширило область применения дифракционных методов в изучении строения вещества, увеличило их точность и позволило перейти к широкомасштабному структурному исследованию новых супрамолекулярных и наноразмерных систем. Исследования последних ранее ограничивались единичными примерами ввиду ограниченных приборных и вычислительных возможностей дифракционных методов. В настоящее время эта проблема в значительной степени решена.

В докладе на ряде примеров будут рассмотрены и проанализированы современные возможности рентгеноструктурного анализа супрамолекулярных и наноразмерных молекулярных систем на примерах исследования больших макроциклов и молекулярных, в том числе анионных, сенсоров на их основе, трехмерных металлоорганических каркасов (так называемые MOF'ы), новых производных порфиринов и фталоцианинов и их молекулярных комплексов. Также будут приведены примеры использования рентгеновского излучения для структурных исследований порошковых материалов, полимеров и тонких пленок, включая жидкокристаллические.

ФОСФООРГАНИЧЕСКИЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ЛИГАНДЫ - СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ

О.Г. Синяшин, А.А. Карасик

*Учреждение РАН Институт органической и физической химии им. А.Е.
Арбузова Казанского научного центра РАН, 420088, Россия, Казань, ул.
Арбузова, 8; e-mail: oleg@iopc.ru*

Макроциклы одним из основных объектов супрамолекулярной химии как основа для создания систем молекулярного распознавания, молекулярных контейнеров, реакторов и других молекулярных устройств [1]. Включение в макроциклы атомов фосфора значительно расширяет данные возможности, как за счет того, что атомы Р(III) являются мягкими донорными центрами, так и за счет возможности дополнительной модификации и функционализации с использованием специфической реакционной способности фосфора, однако химия и применение фосфорсодержащих макроциклов развиты значительно меньше по сравнению с О, N, S-содержащими макроциклическими соединениями [2].

В докладе обобщены современные данные по основным методам синтеза макроциклических лигандов, содержащих в основной цепи атомы трехкоординированного фосфора, и их производных: синтезу в условиях высокого разбавления, темплатному синтезу и ковалентной самосборке фосфорсодержащих макроциклов, которой уделено особое внимание [3]. Проанализированы данные о комплексообразующей способности данных макроциклов по отношению к катионам переходных и непереходных металлов, неорганическим и органическим анионам, образованию комплексов гость-хозяин с органическими субстратами, структура металлокомплексов и комплексов включения на основе фосфорсодержащих макроциклов. Рассмотрено применение фосфорорганических макроциклических лигандов и их комплексов в катализе различных органических реакций, связывании и активации малых молекул, а также для создания рецепторов, сенсоров, хемоселективных электродов и других устройств для молекулярного распознавания.¹

- [1] a) K. Gloe (Ed), *Macrocyclic Chemistry*, Springer, 2005; (b) J. W. Steed, D. R. Turner, K. J. Wallace (Eds), *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2007
[2] M. Pabel, S.B. Wild, *Macro- and spiro-heterocycles. In Phosphorus-Carbon Heterocyclic Chemistry: The Rise of a New Domain*, ed.(s): F.Mathey; Pergamon, 2001; Ch. 6.1; p. 631.
[3] A. A. Karasik, A.S. Balueva, J. G. Sinyashin. *C. R. Chimie*, 2010, in press, doi: [10.1016/j.crci.2010.04.006](https://doi.org/10.1016/j.crci.2010.04.006)

¹ Данная работа поддержана РФФИ (09-03-99011_р-офи, 10-03-00380-а), грантом Президента РФ для поддержки ведущих научных школ (НШ-3831.2010.3) и Федеральным агентством по науке и инновациям (гос.контракт 02.740.11.0633)

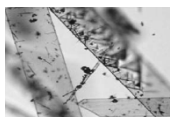
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ХИМИЯ ГИБРИДНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ СТРУКТУР

О. А. Федорова

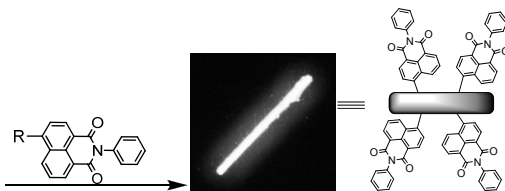
*Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова, Москва,
ул. Вавилова, д.28. E-mail: fedorova@ineos.ac.ru*

Получение супрамолекулярных структур включает в себя процессы самоорганизации молекул-комонентов. Кроме ансамблей органических молекул, в последнее время получили развитие исследования, связанные с разработкой органо-металлических двумерных и трехмерных структур и координационных полимеров, построенных из органических и неорганических мономерных блоков.

Альтернативным методом получения гибридных систем является размещение функциональных органических молекул или ансамблей на поверхности неорганической платформы. Поверхность неорганического материала может быть пропитана раствором органической компоненты. Разработаны также методы "пришивки" органических молекул к металлической поверхности за счет образования ковалентных связей. Организация органических молекул на неорганической платформе позволяет создавать функциональные частицы требуемого размера, следует отметить, что агрегированные на поверхности органические молекулы проявляют кооперативный эффект при функционировании, выражающийся в усилении проявляемых характеристик.



"Вискеры" SnO₂



"Вискеры" SnO₂,
модифицированные флуорофором

Полученные к настоящему времени результаты позволяют надеяться, что развитие вышеописанных гибридных систем будет способствовать получению механических, транспортных, сенсорных устройств, функционирующих на нанометровом уровне.

Работа поддержана программой РФФИ 09-03-00047и 09-03- 93116.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛАНАРНЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ НА РАЗЛИЧНЫХ ПОДЛОЖКАХ

Селектор С.Л.

ИФХЭ РАН им. А.Н.Фрумкина, 119991, Москва, pcss_lab@mail.ru

Для изучения свойств пленок Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ), сформированных на твердых подложках традиционно широко применяются такие методы как электронная спектроскопия поглощения, флуоресцентная спектроскопия и микроскопия, электрохимические методы исследований, поверхностный плазмонный резонанс (ППР), а также различные сочетания этих методов. Следующим шагом в расширении методических подходов к исследованию планарных супрамолекулярных систем стало распространение физических методов исследования на монослои Ленгмюра на поверхности жидкости.

Рассмотрены технические особенности применения методов электронной спектроскопии поглощения и флуоресцентной оптоволоконной спектроскопии для *in situ* исследования монослоев Ленгмюра непосредственно на водной субфазе в процессе сжатия. На примерах монослоев различных дифильных и макроциклических соединений продемонстрированы широкие возможности этих методов для исследования процессов формирования монослоя, комплексообразования в монослоях при взаимодействии с компонентами субфазы, явлений Н- и J-агрегации молекул монослоя в процессе сжатия, а также для выяснения особенностей поведения молекул на границе раздела воздух/вода.

Особый интерес представляют работы, в которых для характеристики свойств планарных супрамолекулярных систем используются сочетания различных физико-химических методов. Например, большой объем информации позволяет получить сочетание оптоволоконной спектроскопии с электрохимическими измерениями и методом ППР, а также параллельное проведение измерений методами пьезокварцевого микровзвешивания и электрохимической импедансной спектроскопии. Регистрация спектров флуоресценции монослоев фотоактивных соединений в процессе сжатия позволяет получить дополнительную информацию о 2-мерных структурных превращениях в монослоях краунированных олиготиофенов и дифильных стироловых красителей. Кроме того с помощью таких измерений была доказана возможность управления структурой монослоя путем изменения состава субфазы - введения катионов, «инертных» по отношению к комплексообразованию с компонентами монослоя, а также путем изменения состава монослоя — введения дифильных разбавителей. Впервые продемонстрирована высокая чувствительность метода оптоволоконной флуоресцентной спектроскопии к процессам агрегации в монослое.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Программы П18 Президиума РАН

МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ - ОБЗОР ДОСТИЖЕНИЙ И ПЕРСПЕКТИВ

Ю.Г. Горбунова^{1,2}

¹Учреждение Российской Академии Наук Институт Физической Химии и Электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, ²Учреждение Российской Академии Наук Институт Общей и Неорганической Химии имени Н.С. Курнакова РАН, Ленинский проспект, д.31, г. Москва 119991, Россия, yulia@igic.ras.ru

Первое десятилетие 21 века связано с лавинообразным ростом исследований в химии тетрапиррольных соединений. С одной стороны, это обусловлено развитием и усовершенствованием методов исследования веществ и материалов, благодаря чему становится возможным определение точного состава, строения и индивидуальности сложных макроциклических соединений. С другой стороны, комплексы металлов с тетрапиррольными соединениями обладают уникальными свойствами и, как следствие применяются при разработке новых функциональных материалов¹⁻³.

В докладе проводится анализ подходов к синтезу тетрапиррольных соединений (порфиринов и фталоцианинов) - гомо и гетеролептических, а также гомо- и гетероядерных комплексов. Обсуждаются свойства координационных соединений и приводятся современные данные по разработке материалов на основе исследуемых комплексов. В докладе будут использованы материалы 6 международной конференции по химии порфиринов и фталоцианинов, проходившей в июле 2010 года в США.

Автор выражает признательность РФФИ (грант № 08-03-00835), Российской академии наук и Совету по грантам Президента Российской Федерации за финансовую поддержку.

1. *Phthalocyanines: Properties and Applications*; Lever, A. B. P., Leznoff, C. C., Eds.; VCH: New York, **1989**; Vols. 1-4.
2. *The Porphyrin Handbook*; Kadish, K. M., Smith, K. M., Guillard, R., Eds.; Academic Press: San Diego, CA, **2000**, 2003; Vols. 1-20.
3. *Functional Phthalocyanine Molecular Materials*; Jiang, J. Ed.; Springer: Berlin, **2010**.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ БИОСПЕЦИФИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ В СЕНСОРАХ И ТЕСТ-МЕТОДАХ АНАЛИЗА

Русанова Т.Ю., Горячева И.Ю.

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

Перспективным направлением в области современной аналитической химии является использование биоспецифических реагентов, например, фрагментов ДНК, ферментов, антител. Иммунизация таких реагентов в наноструктурированные и самоорганизующиеся супрамолекулярные системы открывает новые возможности для целенаправленного регулирования их аналитических свойств и метрологических характеристик разрабатываемых сенсоров и тест-устройств. Целью данной работы явилось получение и применение в анализе чувствительных слоев сенсоров и тест-средств на основе биоспецифических супрамолекулярных систем. В качестве таких систем использовали пленки Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ), самоорганизованные монослоев алкантиолов и полиэлектролитов, а также нанопористые сорбенты на основе биополимеров и золь-гель технологии. Иммунизация биомолекул в такие системы позволяет регулировать пространственное расположение биомолекул, диффузию молекул аналита и, в ряде случаев, обеспечивает защитное действие для биомолекул.

На основе полученных биоспецифических систем разработаны:

- иммуносенсор на основе технологии ЛБ для определения пирена в водных средах, характеризующийся пределом обнаружения 0,07 мкг/л [1];
- иммуноаффинная колонка на основе золь-гель сорбента, содержащего специфичные к пирену антитела, отличающаяся высокой сорбционной емкостью, возможностью многократного использования, фактором концентрирования 100 при степени извлечения 96 % [2];
- комплекс тест-систем для определения микотоксинов, например, охратоксина А в красном вине на уровне 2 мкг/л [3-5].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 10-03-91168-ГФЕН_а.

Литература:

1. Русанова Т.Ю., Таранов В.А., Штыков С.Н., Горячева И.Ю. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 5. С. 23–27.
2. Русанова Т.Ю., Левина Н.А., Юрасов Н.А., Горячева И.Ю. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9, вып. 3. С. 391–398.
3. Rusanova T.Yu., Beloglazova N.V., Goryacheva I.Yu. et al. // Anal. Chim. Acta. 2009. Vol. 653. № 1. P. 97–102.
4. Basova E.Yu., Goryacheva I.Yu., Rusanova T.Yu. et al. // Anal. Bioanal. Chem. 2010. Vol. 397. P. 55–62.
5. Beloglazova N.V., Goryacheva I.Yu., Rusanova T.Yu. et al. // Anal. Chim. Acta. 2010. Vol. 672. P. 3–8.

ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ НАНОТЕХНОЛОГИИ

С. Ю. Зайцев

*ФГОУ ВПО «Московская государственная академия ветеринарной
медицины и биотехнологии имени К.И. Скрябина», 109472 г. Москва, ул.
Академика Скрябина, 23*

Супрамолекулярные системы, такие как тонкие и ультратонкие пленки с иммобилизованными белками и синтетическими ионохроматофорами, являются уникальными моделями для исследования процессов молекулярного узнавания и взаимодействия, а также перспективными наноматериалами с комплексом особых свойств.

Синтез различных поверхностно-активных мономеров, исследование их свойств и полимеризации в ультратонких пленках, иммобилизация различных мембранных белков (бактериородопсина, белков реакционных центров и т.д.) или ферментов (глюкозооксидазы, уреазы и т.д.) являются главными направлениями исследований. Например, полученные нами полимерные пленки с бактериородопсином могут рассматриваться как перспективные фотохромные материалы; лентгмюровские пленки белков реакционных центров могут быть использованы для определения различных пестицидов в концентрации до 10^{-9} М; ультратонкие полимерные мембраны с иммобилизованной глюкозооксидазой способны измерять концентрацию глюкозы в физиологической области концентраций [1].

В последнее время получены и исследованы полифункциональные наноматериалы, содержащие ионоселективные красители (синтезированные в ЦФ РАН [2]), с комбинацией таких свойств как ионоселективность, фоточувствительность, самоассоциация, полимерной стабильности и гибкости. Такие материалы являются удобными структурами для фотохимически контролируемого связывания и освобождения ионов, что приводит к получению новых сенсоров для мониторинга окружающей среды или мембран для фотоконтролируемой экстракции тяжелых металлов [3].

Отдельные части данной работы были поддержаны грантами РФФИ, ИНТАС и Немецкого научного общества.

Литература

1. Зайцев С. Ю. Российские нанотехнологии. 2009, т.4, №7-8. с.6-18.
2. Громов С. П. Российские нанотехнологии. 2006, т.1, №1-2, с. 29-45.
3. Зайцев С. Ю. Супрамолекулярные наноразмерные системы на границе раздела фаз: Концепции и перспективы для бионанотехнологий. – М.: ЛЕНАНД, 2010. – 208 с.

THE MELAFEN- AQUEOUS COMPLEXES AND ITS DERIVATIVE – PYRAFEN, INTERACTIONS WITH BIOLOGICAL AND ARTIFICIAL MEMBRANES

O.M. Alekseeva, Yu.A. Kim[†], E. A. Yagolnik^{*}, L.S. Shibryaeva, A.V. Krivandin,
O.V. Shatalova, V. I. Binyukov, E. M. Mil, E.B. Burlakova, A.N. Goloshapov, S.G.
Fattakhov[#]

*Emanuel Institute of Biochemical Physics RAS, Kosygina, 4, Moscow, 119334;
olgavek@yandex.ru, [†]Institute of Cell Biophysics RAS, Pushchino, ^{*}Tula State
University, [#]Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan research
Center RAS, Russia.*

The hydrophilic Melafen (melamine salt of bis(oximethyl)phosphinic acid) and its pyrimidin-contained derivative Pyrafen, interactions were tested with differential scanning microcalorimetry by DASM-4 at the wide concentration range (10^{-21} M - 10^{-3} M) to the membranes structural properties of erythrocyte ghost and artificial large homogeneous multilamellar liposomes, formed from individual neutral phospholipid DMPC- dimyristoylphosphatidylcholine. The aqueous solutions of Melafen over 10^{-17} M increased the lipid domains heat capacity to 1,6 - 8%, decreased the cooperatives of thermo induction transitions to 17%, and shifted the thermal peak to the high temperature to 0,1° C, and the activation energy of DMPC thermo induction transitions are changed too. It means that the structural organization of the lipid microdomains were stabilized under the aqueous solutions Melafen treatment at the 10^{-17} M - 10^{-6} M concentration diapason. Thus, the outer aqueous solutions of Melafen resulted to necessity of the higher temperature application for the domains thermo induction transitions. It is in agreement with the data of Arbuzov Institute researchers that Melafen formed the supramolecular systems at aqueous solutions 10^{-13} M [A.I.Kononov, I.S.Rygkina, 2008]. Melafen derivative – Pyrafen, (10^{-10} M - 10^{-4} M) shifted the thermal peak to the high temperature to 0,1° C, and decreased the cooperatives of thermo induction transitions, and increased the lipid domains heat capacity too. The biggest Pyrafen concentrations (over 7 orders), are needed for lipid microdomain stabilization, than the Melafen concentrations. The Melafen interactions with liposomes with natural mixed composition (egg lecithin) were tested by small-angle X-ray diffraction. We did not reveal any noticeable structural changes of the membranes at aforesaid concentrations of Melafen. And Melafen doesn't change the protein lipids domains thermo induction transitions at the ghost. But the atomic force microscopic investigations revealed some erythrocyte surface changes under the Melafen treatment. May be, Melafen-aqueous complexes change the properties of aqueous/membrane interface and time-life of aqueous pores at lipid membranes.

ТОПОХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ [2+2]-ФОТОЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ В СТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЯХ И СТИРИЛГЕТЕРОЦИКЛАХ. СТРУКТУРА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ АНСАМБЛЕЙ

Л.Г. Кузьмина, А.И. Ведерников, М.В. Алфимов, С.П. Громов

*Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической
химии им. Н. С. Курнакова РАН*

Учреждение Российской академии наук Центр фотохимии РАН

Методом рентгеноструктурного анализа исследуется реакция [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП), идущая при облучении видимым светом монокристаллов краунсодержащих и модельных стироловых красителей общей формулы $R-Net^+-CH=CH-Ag^- X^-$ (Net – азотистый гетероцикл, X^- – неорганический анион), а также их синтетических предшественников – нейтральных стирилгетероциклов $Net-CH=CH-Ag$. В результате ФЦП образуется 1,2,3,4-тетразамещенный циклобутан, в котором нарушена система сопряжения, и потому исчезает яркая окраска, свойственная исходным красителям. Изменение цвета кристалла при его облучении является индикатором прохождения реакции ФЦП.

В результате фотореакции в монокристалле образуется как правило только один изомер циклобутана, тогда как теоретически возможно образование 11 изомеров. Для прохождения реакции требуется предорганизация пары молекул в виде (анти)параллельного димера. В ряде случаев ФЦП идет с сохранением монокристалла. Кристаллическая упаковка не только предорганизует структурные единицы нужным для ФЦП образом, но также обеспечивает возможность существования образующихся циклобутановых структур в рамках исходного кристалла (т.е. прежней пространственной группы, близких параметрах кристаллической ячейки, включениях еще не прореагировавших исходных молекул).

В докладе рассмотрены:

- (1) способы упаковки структурных единиц в кристалле, при которых реакция ФЦП возможна, в том числе без деградации монокристалла, а также те способы кристаллической упаковки, которые бесперспективны для ФЦП;
- (2) роль мягкой подвижной оболочки вокруг стопок для создания условий прохождения ФЦП в монокристалле без его деградации;
- (3) способы моделирования нужной кристаллической упаковки для осуществления в монокристалле реакции ФЦП без деградации монокристалла и для получения разных изомеров циклобутана;
- (4) моделирование в монокристаллах разнообразных супрамолекулярных архитектур, самоорганизующихся в растворах.

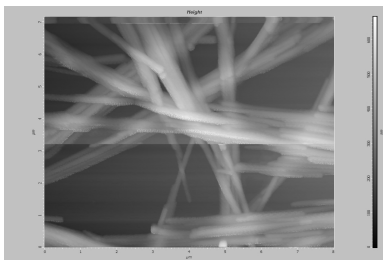
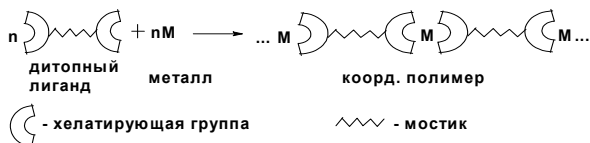
Авторы выражают благодарность РФФИ и научному королевскому обществу Великобритании (Royal Society) за финансирование данной работы.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ И ГЕЛИ

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 – бензогель на основе гидрохлорида амида биспидаина, справа – АСМ микрофотография ксерогеля

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

САМООРГАНИЗАЦИЯ МОНОСЛОЕВ ТИОЛОВ И ДИСУЛЬФИДОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ЗОЛОТА: МЕТОДЫ СМАЧИВАНИЯ И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МИКРОВЗВЕШИВАНИЯ²

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

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова
119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3*

Саморганизованные на поверхности золота монослои алкантиолов и дисульфидов (СОМ) с различными терминальными функциональными группами обладают комплексом свойств, связанных с транспортом заряда, проводимостью, фотохимической, каталитической и биологической активностью, селективностью по отношению к ионам металлов и белкам. Особый интерес вызывают СОМ, образующиеся в результате адсорбции тиолов и дисульфидов, содержащих хелатирующую группировку, способную к координации с катионами переходных металлов, что позволяет получить металлокомплексные поверхности. Такие системы перспективны для создания компактных катализаторов и моделирования механизма действия природных металлоферментов, встроенных в биологические мембраны. Избирательное взаимодействие терминальных групп СОМ с молекулами белков и ДНК открывает возможности создания биосенсоров. Другое актуальное направление в исследованиях СОМ связано с получением наночастиц золота, стабилизированных тиолами и дисульфидами, для направленного транспорта лекарственных препаратов.

В работе методами смачивания и пьезоэлектрического микровзвешивания изучена самоорганизация СОМ на поверхности золота тиолов с терминальными $-CH_3$ и $-CF_3$ группами, а также СОМ, содержащих донорные азотосодержащие группировки, образующие комплексы с ионами переходных металлов – $Co(II)$, $Cu(II)$. Определены оптимальные условия получения металлокомплексных поверхностей (концентрации модификатора и ионов металла, природа растворителя, время модифицирования и комплексобразования). Показана возможность тонкого регулирования поверхностных свойств золота путем модифицирования его поверхности тиолами и дисульфидами, содержащими различные терминальные функциональные группы.

² Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 10-03-00222а

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ³

Ф.А. Колоколов, Д.В. Колечко

*Кубанский государственный университет
Россия, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149,
e-mail: kolokolov@chem.kubsu.ru*

В настоящее время одним из важнейших практических направлений координационной химии лантаноидов, является использование комплексов лантаноидов в качестве светоизлучающего слоя в органических светоизлучающих диодах [1]. Большинство работ в этом направлении посвящено β -дикетонатам лантаноидов, однако существенным недостатком этих веществ является их низкая фото- и термическая стабильность. Заметные преимущества в этом отношении имеют координационные соединения лантаноидов с ароматическими карбоновыми кислотами, которые обладают не только хорошими поглощающими свойствами в УФ области и высокой интенсивностью люминесценции, но также фото- и термической стабильностью, превышающей соответствующие показатели β -дикетонатов.

Нами получены комплексные соединения ионов Gd^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+} с рядом ароматических карбоновых кислот: [2-(аминокарбонил)-фенокси]уксусная, [4-(аминокарбонил)-фенокси]уксусная, 2-(метиламино)бензойная, 2-[(3,4-диметоксибензил)амино]бензойная, 2-[(4-хлорфенил)амино]бензойная, 2,4-диметоксибензойная, фталамовая, антраценкарбоновая, 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновая и др. кислоты. Из спектров фосфоресценции комплексов Gd^{3+} установлены триплетные уровни исследуемых лигандов. На основании того, что для эффективной люминесценции комплексов лантаноидов необходимо чтобы энергия триплетного состояния была незначительно выше, чем излучающий уровень лантаноида [2], было определено, какие комплексные соединения будут эффективно люминесцировать, что было подтверждено результатами экспериментальных исследований.

Литература

1. Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н. Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов // Успехи химии. - 2005. - Т. 74. - № 12. - С. 1193-1215.
2. Latva M., Takalo H., Mikkala V.-M., Matachescu C., Rodrigues-Ubis J. C., Kankare J. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield // J. Lumin. - 1997. - V. 75. - P. 149.

³ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №09-03-00595-а), Минобрнауки (проект РНП 2.1.1.2371) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (госконтракт №П1292)

ПОВЕРХНОСТНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНОГО СУБСТРАТА. СТРУКТУРА, МОРФОЛОГИЯ, АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА

А.А. Щербина, Т.Ф.Петрова, Ю.Ю. Гладких, В.Ю. Степаненко, А.Е. Чалых

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119991 Москва, Ленинский просп., д.31, корп.4, aachalykh@mail.ru*

Ранее нами показано [1], что адгезионные свойства эластомеров и термопластов определяются двумя параметрами: межфазной энергией и вкладом механического отклика системы на внешнее воздействие при разрушении соединения. Цель настоящей работы оценить влияние химической природы поверхностного слоя на адгезионную прочность модельных соединений. В качестве полимерного субстрата использовали промышленную пленку полиэтилентерефталата (ПЭТФ) толщиной 100 μm . В качестве модельного адгезива использовали чувствительный к давлению адгезив на основе полиизобутилена на тонкой ПЭТФ подложке (20 μm). Модификацию поверхности субстрата проводили травлением в плазме высокочастотного кислородного разряда при давлении 0,03 мм рт.ст., энергии электронов в зоне травления 4-6 эВ. Время травления варьировали от 5 до 60 мин. Методом сидячей капли с использованием набора тестовых жидкостей определяли поверхностную энергию ПЭТФ субстрата до и после травления. Прочность адгезионных соединений определяли на расслаивание под углом 180° при скорости 10 мм/мин. Методом ПЭМ и АСМ исследовали рельеф поверхности ПЭТФ до и после травления. Химическое состояние поверхности оценивали методом рентгеноэлектронной спектроскопии.

Показано, что в процессе модификации поверхности в плазме газового разряда поверхностная энергия увеличивается с 41 до 63 мДж/м². Эта величина достигается уже при травлении в течение первых пяти минут и остается без изменения при дальнейшей обработке поверхности субстрата. Также в течение этого времени формируется микрорельеф поверхности. В процессе хранения ПЭТФ, его поверхностная энергия уменьшается, тогда, как микрорельеф остается неизменным. По результатам химического анализа высказано предположение, что в процессе хранения изменяется конформационное состояние мономерных звеньев ПЭТФ, как это наблюдалось нами ранее на других объектах [2]. Прочность адгезионных соединений изменяется симбатно с изменением поверхностной энергии модифицированного субстрата. Предложена модель, иллюстрирующая влияние поверхностной энергии на адгезионную прочность соединений.

1. Chalykh A.E., Shcherbina A.A. / Handbook of pressure-sensitive adhesives and products ed. by I. Benedek and M.M. Feldstein – Boca Raton: CRC Press Taylor&Francis Group. 2009. p.3-1 – 3-32.

2. Чалых А.Е., Степаненко В.Ю., Щербина А.А., Балашова Е.Г. / Клеи. Герметики. Технологии. 2008. №7. с.2-10.

Электрохимический синтез супрамолекулярных комплексов

полианилина и их применение в биологии и вирусологии

А.А. Исакова¹, О.А.Райтман¹, В.Ф.Иванов¹, В.Т.Иванова², С.В.Трушак², О.Л.Грибкова¹,
А.В.Ванников¹, В.В.Арсланов¹

¹Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,

Ленинский проспект д.31, г. Москва 119991, Россия

²ГУ НИИ вирусологии им. Д.И. Ивановского РАМН, Москва, ул. Гамалеи 16, Москва,

Полианилин (ПАНИ) является одним из наиболее перспективных материалов для использования в биологии и вирусологии, так как он легко синтезируется и модифицируется, обратимо меняет степень окисления, устойчив в агрессивных средах. Исследования последних лет показали, что порошки ПАНИ, синтезированного химически, а также порошки интерполимерных комплексов ПАНИ на основе полимерных кислот эффективно сорбируют вирусы гриппа из водных сред [1]. В настоящей работе представлены результаты исследований электрохимического синтеза пленок ПАНИ и его супрамолекулярных комплексов с полимерной кислотой, морфологии и структуры получаемых систем. Обсуждаются перспективы их применения для экспресс-диагностики вирусов гриппа.

Для изучения таких релевантных биологических объектов как к-ДНК вирусов гриппа, вирусы гриппа А(Н1N1), антитела к вирусу гриппа А(Н1N1) и В, использовали современные физико-химические методы анализа (оптическая и АСМ - микроскопия, оптическая спектроскопия и спектроскопия поверхностного плазмонного резонанса (ППР), потенциометрия и др.). При переходе от порошков к пленкам ПАНИ сохраняет способность сорбировать вирусы гриппа, антитела и к-ДНК вирусов гриппа. Показано, что при иммобилизации вирусов гриппа на поверхности пленок ПАНИ изменяется характер распределения поверхностных структур по высоте. Применение метода ППР позволило установить, что вирусы гриппа, иммобилизованные на поверхности пленок ПАНИ и его комплексов, не десорбируются при промывании физиологическими растворами и сохраняют способность вступать в реакцию с комплементарными антителами (реакция «антиген-антитело»). Кроме того показано, что на композитных пленках полианилин/ПАМПСА также активно сорбируются антитела к вирусу гриппа, сохраняя при этом свою реакционную способность. На примере к-ДНК вирусов гриппа показано, что увеличение толщины пленок ПАНИ приводит к уменьшению скорости сорбции, а сама реакция сопровождается изменением потенциала. Полученные результаты имеют важное практическое значение и открывают широкие перспективы применения полианилина для анализа и детектирования вирусов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта МНТЦ №3718

1. В.Т. Иванова, В.Ф. Иванов, О.Л. Грибкова, Я.Е. Курочкина, Р.О. Матюшина, А.В. Ванников «Полианилин в качестве сорбентов для удаления вирусов, белков невирусной природы и в качестве основы иммуносорбентов, способ удаления или фиксации вирусов с помощью этих сорбентов, способ иммуносорбции с помощью этих сорбентов, способ сорбции с помощью этих сорбентов» Патент РФ 2372951 (2009)

BASES OF SUPRAMOLECULAR INORGANIC CLUSTERS/CAVITAND ASSEMBLY FILM FORMATION

V.V. Bakovets

*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry Siberian Branch of
Russian Academy of Science, 630090 Novosibirsk, Av. Akademika Lavrent'eva, 3,
Russian Federation, e-mail: became@niic.nsc.ru*

Supramolecular assemblies of inorganic clusters with cavitands are interesting materials with quantum dot physical properties and as unique catalysts. These compounds are advanced materials for modern magnetic, optical, sensing unit applications. As a rule, the mentioned applications have deal with film-like constructions of devices, for example, magnetic memory, optical filters, gas sensors and so on. There are a lot of methods of functional film formation but almost all of them can not be used for supramolecular film formation. It is clear that usual methods of film formation like chemical vapor deposition, electrophoresis method and others methods of unordered film deposition are not fruitful. It seems that the methods which provide of molecular selforganization on a substrate surface will allow to reach ordered film formation. Fig. 1 demonstrates some of these methods

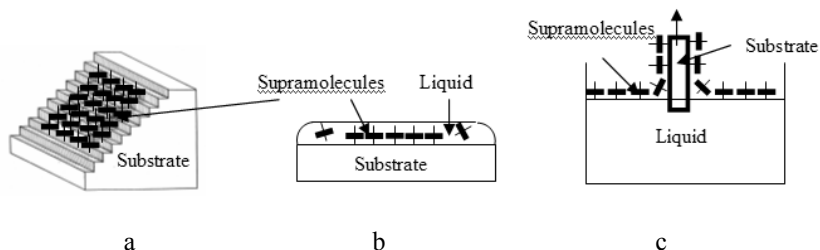


Fig.1. Variants of supramolecular film formation on solid substrate: "epitaxy" or template on crystal steps or edges by adsorption from solution (a), supramolecule film selforganization from suspension (b) and Langmuir-Blodgett film formation (b).

There are two principles of supramolecular film formation. One of them covers cavitand film formation and then filling it by inorganic guest from liquid solution or gas phase. The other provides synthesis of supramolecular compound of cavitand-host/guest and then film formation by suitable variant (Fig. 1. a, b, c). As a host we can use different cavitand like cyclodextrins - CDn, cucurbiturils - CB[n] or polyoxometallates. In this contribution a process of filling cavitand CB[8] by Cu clusters and particles as a result of reduction Cucyclen and Cu(acac)₂ complexes incapsulated in CB[8] cavity [1–5] and a method of film formation from suspensions (modification of L-B method) will be illustrated.

Complex of Cu(acac)₂ was introduced in CB[8] cavity from a vapor at 180°C for 48-72 hours [4]. The product was reduced by hydrogen in temperature range of

250 – 280°C. The complex reduction was studied by EPR, XANES and EXAFS spectroscopy [1, 3]. It was shown that on the first stage one ligand (acac) of complex was removed and $[\text{Cu}(\text{acac})\text{H}_2\text{O}]^+ @ \text{CB}[8]\text{OH}^-$ supramolecule has been formed. A molecule structure was optimized by quantum-chemical calculations (Fig. 2). Corresponding calculated thermodynamical ΔG function has supported reality of reaction of the supramolecule formation.



Fig. 2

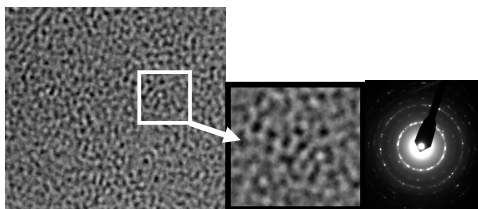


Fig. 3

Fig. 2. Quantum-chemical optimized supramolecular $[\text{Cu}(\text{acac})\text{H}_2\text{O}]^+ @ \text{CB}[8]\text{OH}^-$ structure. Fig. 3. high resolution TEM microphotography with electron diffraction of $\text{Cu}_n @ \text{CB}[8]$ assembly prepared by $\text{CuCyclen} @ \text{CB}[8]$ reduction in H_2 .

After heating in hydrogen at 280°C the samples have metallic Cu color and are characterized by disappearance of EPR spectra. For these samples EXAFS and XANES methods showed the Cu cluster formation in cavitand matrix.

Another variant of synthesis of supramolecule assembly of copper cluster with CB[8] cavitand was carried out by hydrogen reduction of $[\text{Cu}(\text{cyclen}) @ (\text{cucurbit}[8]\text{uril})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{NO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ supramolecule. The clusters and nanoparticles of copper were obtained in cavities of CB[8] (Fig. 3).

Syntheses of supramolecules presented suggest to be used in L-B film formation processes. These processes as a rule are multistage and might be analyzed in frame of thermodynamics of nanoparticles formation.

References

1. Erenburg S.B., Bausk N.V., Bakovets V.V., Dolgovesova I.P., Nadolinny V.A. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 2007. 575(1-2). 88-90.
2. Masliy A.N., Grishaeva T.N., Kuznetsov An.M., Bakovets V.V. J. Struc. Chem., 2009. 50. № 3. 413-418.
3. Trybina S., Erenburg S., Bausk N., Bakovets V., Nadolinny V., Dolgovesova I., Mitkina T. Journal of Physics: Conference Series, 2009. 190. 012128. 1-4.
4. Bakovets V.V., Nadolinny V.A., Erenburg S.B., Kuznetsov An.M., Dolgovesova I.P. Russ. J. Inorg. Chem. 2010. 55. № 7. 1-6.
5. Bakovets V., Nadolinny V., Kovalenko E., Dolgovesova I., Vasiliev V. in print.

Кинетика ассоциации полидентантных комплексонов с азот-содержащими органическими молекулами и катионами парамагнитных металлов в водных средах по данным динамического ЯМР

С.П. Бабайлов, Т.В. Митькина, В.П. Федин

*Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
630090, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 3*

В последние время проявляется повышенный интерес к изучению соединений включения циклических (коронандов, кукурбит[n]урилов и др.) и нециклических комплексонов с различными субстратами в водных средах, который обусловлен перспективой их использования в молекулярной электронике, биологии и медицине. В настоящей работе нами сопоставляются кинетические параметры образования такого типа соединений, полученные по данным ЯМР и др. методов. ^1H ЯМР свидетельствует о том, что молекула кукурбит[7]урила в соединении включения с γ,γ' -дипиридилэтиленом преимущественно локализована по центру симметрии молекулы субстрата, а ассоциация характеризуется $\Delta H^\ddagger = 34 \pm 2$ КДж/моль. Обнаружено формирование кинетически устойчивых парамагнитных комплексов 3d- (Co, Fe и Cr) и 4f-элементов (Ce, Pr, Nd, Tb, Ho и Yb) с EDTA и DOTA-подобными лигандами. Исследована внутримолекулярная конформационная динамика и кинетика процессов ассоциации (так ассоциация EDTA с Ho характеризуется $\Delta H^\ddagger = 71 \pm 5$ КДж/моль, при $pD = 1,6$).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта № 67 Президиума СО РАН.

TRIS-DIOXIMATE METAL CLATHROCHELATES AS A PROMISING MOLECULAR PLATFORM FOR DESIGN OF FUNCTIONAL MATERIALS AND SYSTEMS

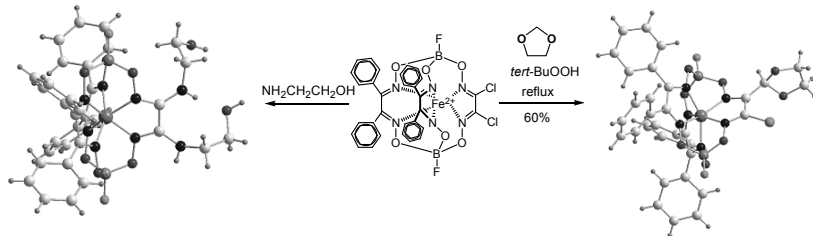
A.B. Burdukov

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, SB RAS, 630090 Novosibirsk, Lavrentiev Av. 3

e-mail: lsc@niic.nsc.ru

Tris-dioximate metal clathrochelates, known from early 60s of the last century, are a class of compounds existing on the borderline between coordination, supramolecular, and organic chemistry. Although possessing high chemical stability and demonstrating mechanical rigidity of their molecules, tris-dioximate clathrochelates in no way are a chemical cadaver. The efforts of the last decade have resulted in development of synthetic strategies for modification of these compounds, making possible their decoration with diverse functional groups. Nowadays they are recognized as a promising molecular scaffold for design of polytopic molecules, which may become a constituent of multifunctional materials and systems.

The lecture will provide a survey on preparation of tris-dioximate metal clathrochelates, review their physical chemical properties, and outline current methods of their chemical modification allowing introduction of different groups, such as stable organic radicals, ionogenic groups, donor functions capable of coordination to metal ions, etc. Main focus will be made on reactions of coordinated dioximate rib fragments of the clathrochelate framework.



This work was partly supported by RFBR grant 10-03-00403-a.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕГКОЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ТОНКИМИ ПЛЕНКАМИ ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ, НАНЕСЕННЫМИ НА ПЬЕЗОКВАРЦЕВЫЙ РЕЗОНАТОР

А.В. Калач

*Институт Государственной противопожарной службы МЧС России, 394065
Воронеж, ул. Краснознаменная, д.231*

В результате последовательного переноса монослоев на поверхность пьезокварцевого резонатора получены модифицирующие покрытия с различным числом слоев (от 5 до 30). В дальнейших экспериментах пленки Ленгмюра-Блоджетт получали при давлении нанесения $P=30$ мПа для алкилированного β - циклодекстрина (β -ЦД) и $P=25$ мПа для аминотилированного каликс[4]резорцинарена (КРА). Изучено влияние количества слоев модифицирующего покрытия на основе КРА на эффективность определения органических токсикантов. Установлено, что с увеличением числа наносимых слоев КРА от 10 до 30 наблюдается эффект насыщения – сигнал сенсора для большинства токсикантов достигает постоянного значения при 15-20 слоях. Пьезорезонаторы, модифицированные пленками Ленгмюра-Блоджетт на основе КРА в оптимальных условиях, опробованы в качестве сенсоров на пары бензола, толуола, этилбензола, кумола, этанола. При этом наблюдалось увеличение количества сорбированного вещества в ряду **кумол < толуол < этилбензол < бензол < этанол**. Установленный ряд сорбции обусловлен различием геометрических размеров молекул, что может свидетельствовать о наличии у пленок ЛБ на основе КРА темплатного эффекта. Полная регенерация сенсора достигалась выдержкой резонатора в потоке воздуха в течении 1-3 мин. При этом время жизни сенсора составляло более 80-100 непрерывных циклов сорбция – десорбция. В контрольном эксперименте вариации сдвига частот колебаний пьезорезонатора не превышали ± 20 Гц.

В табл. приведены аналитические характеристики определения нитроалканов с оптимальным количеством слоев пленках ЛБ.

Таблица 8. Аналитические характеристики пьезосенсоров, модифицированных пленками ЛБ на основе ЦД (20 слоев)

Токсиканты	Чувствительность $S \times 10^3$, Гц·м ³ /моль (Гц·м ³ /мг)	C_{lim} , мг/м ³
нитрометан	5,1 (0,08)	4,2
нитроэтан	2,5 (0,03)	8,5
1-нитропропан	2,3 (0,03)	9,0
2-нитропропан	8,1 (0,09)	2,0

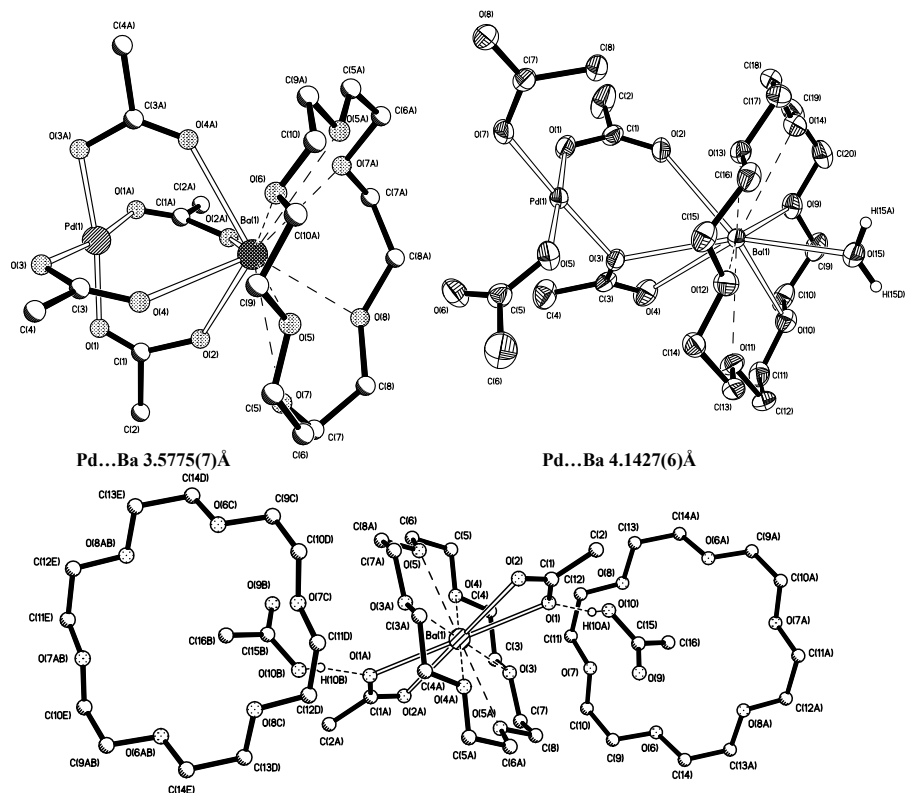
Технология ЛБ позволяет управлять чувствительностью и селективностью определения токсикантов поверхностно модифицированными пьезорезонаторами, и, формировать на их основе мультисенсорную систему типа «электронный нос».

ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАЛЛООСТОВА ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКОГО ДИМЕРА-ФОНАРИКА $\text{PdBa}(\mu\text{-OOCMe})_4(\text{OOCMe})_4$ В РЕАКЦИЯХ С 18- КРАУН-6 В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ

С.Е.Нефедов

*Институт общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова, 119991, Россия,
г.Москва, Ленинский пр. д.31. snef@igic.ras.ru*

Показано, что взаимодействие $\text{PdBa}(\mu\text{-OOCMe})_4(\text{HOOCMe})_4$ с 18-краун-6 в бензоле в присутствии H_2O приводит к возникновению биядерных гетерометаллических комплексов $\text{PdBa}(\mu\text{-OOCMe})_4(\eta^6\text{-18-краун-6})$ и $(\eta^1\text{-OOCMe})_2\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_2\text{Ba}(\text{OH}_2)(\eta^6\text{-18-краун-6})$ в которых сохраняется биядерный фрагмент Pd-Ba, а увеличение концентрации воды разрушает биядерный металлоостов с формированием $(\eta^6\text{-18-краун-6})\text{Ba}(\eta^2\text{-OOCMe})_2$:



Таким образом, прослежен процесс постепенной деградации комплекса-фонарика $\text{PdBa}(\mu\text{-OOCMe})_4(\text{HOOCMe})_4$ в бензоле в присутствии 18-краун-6 и воды, причем координацию комплекса с краун-эфиром формально можно рассматривать как модель закрепления димера-фонарика на кислород-содержащей поверхности.

SUPRAMOLECULAR COMPLEXES OF CYCLODEXTRINS WITH FLAVINS AND RELATED COMPOUNDS. THERMODYNAMICS OF INCLUSION COMPLEX FORMATION

I.V. Terekhova

Institute of Solution Chemistry of RAS, Ivanovo 153045, 1 Akademicheskaya str., E-mail: ivt@isc-ras.ru

Cyclodextrins are macrocyclic oligosaccharides composed of glucose units and possessing the hydrophobic inner cavity and hydrophilic external surface. These compounds are the typical representatives of macrocyclic ligands in supramolecular chemistry, which can display selectivity in interactions with different organic substrates and form with them inclusion (or host-guest) complexes. This propensity of cyclodextrins determines their widespread application in encapsulation technologies and separation sciences.

In the present work, complex formation of native α - and β -cyclodextrins with riboflavin, lumichrome, alloxazine and some related smaller compounds such as lumazine and uracil was studied by spectroscopy and solubility methods. Riboflavin known as B₂ vitamin plays an important role in many metabolic redox reactions of the living organisms. It is poor soluble and unstable compound that is destructed under UV irradiation and transformed in lumichrome and alloxazines. Improvement of riboflavin stability and solubility as well as its separation from decomposition products can be achieved by inclusion complex formation with cyclodextrins.

Thermodynamic parameters of complex formation of α - and β -cyclodextrins with guests under study were calculated and analyzed in terms of influence of reagents structure. It was shown that cyclodextrins selectively interact with flavins forming more stable complexes with lumichrome. Stability constants of the complexes follow the revealed order: lumichrome > alloxazine > riboflavin. Lumichrome molecule is more hydrophobic and, therefore, its affinity to apolar cavity of cyclodextrins is higher. Lower stability of cyclodextrin complexes with riboflavin is determined by presence of bulky ribityl group in its structure that prevents the deep inclusion of this vitamin in macrocyclic cavity. Larger cavity of β -cyclodextrin is more appropriate for complexation with flavins in comparison with α -cyclodextrin. Comparative analysis of complex formation of cyclodextrins with riboflavin (tricyclic ring), lumazine (bicyclic ring) and uracil (monocyclic ring) allowed to predict the main driving forces of complex formation and binding mode.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant №09-03-97563).

ФЕРРОМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В МАГНИТНЫХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ

М.Е. Соколов, С.А. Войциховская

*Кубанский государственный университет
Россия, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149,
e-mail: sokolovme@mail.ru*

Магнитные нанокompозитные полимерные материалы, в настоящее время интенсивно изучаются. Такие полимерные материалы объединяют уникальные свойства наночастиц металлов с пластичностью, эластичностью, прочностью и другими важными свойствами полимеров. В таких структурах наблюдаются уникальные физические эффекты, в том числе эффект гигантского магнитного сопротивления, широко используемый на практике. Они могут использоваться в системах магнитной записи и хранения информации, в новых постоянных магнитах, в системах магнитного охлаждения, в качестве магнитных сенсоров.

Одним из способов изучения динамических магнитных свойств, процессов структурной перестройки, особенностей взаимодействия в композиционных наноструктурах является метод ферромагнитного резонанса (ФМР). Нами были изучены спектры ФМР серий пленочных полимерных материалов нанесенных на алюминиевую фольгу на основе сополимера этилметакрилата и акриловой кислоты (соотношение сомономеров 100:1), содержащие наночастицы кобальта в зависимости от концентрации магнитной фазы в полимерной матрице: 5, 10, 15, 20,5 мас.% для композитов содержащих наночастицы Со со средним размером частиц 10 нм; 5, 10, 15, 20, 25, 30, 34 мас.% - наночастицы Со со средним размером частиц 20 нм; 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 43 мас.% - наночастицы Со со средним размером частиц 25 нм.

Установлено, что в синтезированных полимерных композиционных магнитных материалах магнитное взаимодействие носит суперпарамагнитный характер и их магнитные свойства определяются размером и концентрацией наночастиц Со. Значение порога перколяции лежит в пределах концентрации магнитной фазы ~ 30 мас.%. При концентрации в полимерной матрице магнитной фазы более 30 мас.% наблюдается образование цепочечных наноструктур, обусловленных межчастичным взаимодействием наночастиц кобальта. Кроме того во всех пленочных образцах наблюдается магнитная неоднородность вдоль плоскости пленки, что свидетельствует о межчастичном взаимодействии магнитных спинов частиц даже при низких концентрациях магнитной фазы.

ОПТИЧЕСКИЕ ГЕТЕРОГЕННЫЕ СЕНСОРЫ НА КАТИОНЫ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ КРАУНСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,8-НАФТАЛИМИДА⁵

П. А. Панченко^а, О. А. Федорова^а, Ю. В. Федоров^а

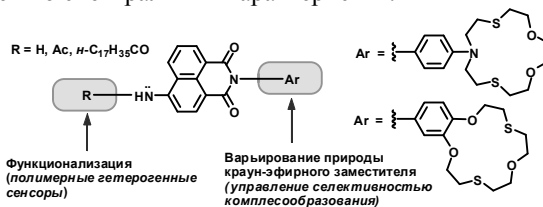
^аУчреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,

Российская Федерация, 119991, Москва, ул. Вавилова, 28.

Тел.: +7 (499) 135 80 98

Флуоресцентная спектроскопия является эффективным и надежным аналитическим методом определения катионов и анионов в растворах. Поэтому разработка оптических молекулярных устройств, способных изменять свои флуоресцентные характеристики при связывании с ионом, представляет собой одну из важнейших задач супрамолекулярной химии.

Производные 1,8-нафталимида являются эффективными органическими люминофорами и достаточно часто выступают в роли сигнальных элементов оптических молекулярных устройств сенсорного типа. Дизайн подобных систем предполагает такое сочетание хромоформного и ионоформного фрагмента в одной молекуле, при котором комплексообразование будет приводить к заметному изменению спектральных характеристик.



В настоящей работе в качестве флуоресцентных сенсоров на катионы металлов предложены производные 4-амино- и 4-ацетиламинонафталимида, содержащие дитиакраун-эфирный фрагмент в качестве *N*-арильного заместителя. Было показано, что связывание катионов в ацетонитрильном растворе данными молекулами сопровождается разгоранием флуоресценции, при этом селективность комплексообразования в значительной мере зависит от природы краун-эфирного фрагмента.

Введение в состав радикала R протяженного липофильного заместителя привело к производным, которые, будучи введены в состав полимерных мембран на основе ПВХ, демонстрировали сенсорные свойства по отношению к катионам Ag^+ и Hg^{2+} в водном растворе. Проведенные исследования показали, что детектирование катионов металлов с использованием указанных систем возможно при концентрациях порядка 10^{-5} моль / л.

⁵ Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 09-03-00047 и ИЦНИЛ РФФИ № 09-03-93116

ВАЛЕНТНОЕ СОСТОЯНИЕ МЕТАЛЛОЦЕНТРА И РЕДОКС ПЕРЕХОДЫ В УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНКАХ ДВУХПАЛУБНЫХ КРАУНФТАЛОЦИАНИНАТОВ ЦЕРИЯ

А.В. Шокуров, С.Л. Селектор, В.В. Арсланов, Ю.Г. Горбунова, О.А. Райтман, Л.С. Шейнина, К.П. Бирин, А.Ю. Цивадзе

ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина, РАН, Москва, Россия, pcss_lab@mail.ru

Одним из основных достоинств сэндвичевых краунфталоцианинатов лантанидов является их мультистабильность, проявляющаяся наличием значительного числа обратимых редокс превращений. Для полноценного использования уникальных возможностей этих комплексов, в частности, в компактных информационных устройствах, необходима разработка четких представлений о характере и природе редокс переходов в них. В данной работе получены и исследованы монослои и пленки Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) двухпалубного тетра-15-краун-5-фталоцианината церия ($\text{Ce}(\text{R}_4\text{Pc})_2$), в котором металлоцентр способен принимать не только характерную для ряда Ln степень окисления +3, но и +4. Проведенные *in situ* спектральные исследования показали, что после нанесения раствора исследуемого комплекса, в котором ион церия имеет степень окисления +4, на поверхность водной субфазы спектр поглощения комплекса приобретает вид, характерный для нейтрального состояния соединения с 3-валентным металлоцентром $[(\text{R}_4\text{Pc}^{2-})\text{Ce}^{3+}(\text{R}_4\text{Pc}^{\cdot-})]^0$. Исследования монослоев Ленгмюра двухпалубных краунфталоцианинатов нескольких представителей ряда лантанидов позволили получить корреляционную зависимость положения полосы неспаренного электрона комплекса от ионного радиуса металлоцентра. Анализ этой зависимости с учетом различия ионных радиусов Ce^{3+} (1.143 Å) и Ce^{4+} (0.970 Å) показал, что при нанесении раствора комплекса на поверхность субфазы происходит внутримолекулярный перенос электрона с электронной системы фталоцианинового макроцикла на $4f^0$ орбиталь церия. Кроме того, при сжатии монослоя до давлений выше 30 мН/м впервые обнаружено явление механически индуцируемого внутримолекулярного переноса электрона. Для выявления механизмов наблюдаемых в пленках редокс переходов проведены электрохимические исследования ПЛБ ряда аналогичных двухпалубных краунфталоцианинатов трехвалентных лантанидов и построены корреляционные зависимости положений пиков на вольтамперограммах ПЛБ комплексов от ионного радиуса металлоцентра. На основании анализа полученных зависимостей предложена схема последовательности редокс превращений, протекающих в ПЛБ ($\text{Ce}(\text{R}_4\text{Pc})_2$). Продемонстрированные методом поверхностного плазмонного резонанса быстроедействие и обратимость переключений между стабильными состояниями комплекса в таких ультратонких пленках могут служить основой для создания переключаемых оптоэлектронных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Программы П18 Президиума РАН

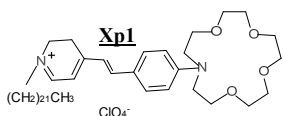
ВЛИЯНИЕ ИНЕРТНЫХ ДИФИЛЬНЫХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕССЫ АГРЕГАЦИИ В МОНОСЛОЯХ ХРОМОИОНОФОРА

С.Л. Селектор^а, Н.В. Иванова^а, Г. Йонусаускас^б, В.В. Арсланов^а

^а ИФХЭ РАН им. А.Н.Фрумкина, Москва pcss_lab@mail.ru

^б ЦФМОЭк Университета Бордо I, Франция

Применение краунсодержащих хромоионофоров, сочетающих в одной молекуле фоточувствительность со способностью к молекулярному распознаванию, во многих случаях лимитируется их высокой склонностью к агрегации. Один из наиболее эффективных способов ингибирования агрегации – введение в монослой инертной дифильной добавки (разбавителя).



В данной работе проведены исследования поведения смешанных монослоев Ленгмюра дифильного краунсодержащего хромоионофора **Xp1** с такими добавками, как октадециламин (ОДА) и цетиловый спирт (ЦС). Электронные спектры поглощения монослоев, полученные методом оптоволоконной спектроскопии, показали, что формирование смешанных монослоев **Xp1** с участием ЦС приводит к значительному ингибированию процесса агрегации. На основании анализа положения и формы основной полосы поглощения установлено, что оптимальное мольное соотношение компонентов смеси **Xp1**/ЦС составляет 1/5. Аналогичные эффекты наблюдаются и в системе **Xp1**/ОДА, для которой соотношение компонентов 1/5 также является пределом, при котором разбавитель эффективно препятствует образованию Н-агрегатов. В обоих случаях при таком составе монослоя характерное плечо, указывающее на формирование Н-агрегатов, проявляется только при высоких степенях сжатия (при поверхностном давлении выше 25 мН/м).

Результаты, полученные при исследовании флуоресценции смешанных монослоев этого хромоионофора, подтверждают вывод об эффективном ингибировании Н-агрегации органическими разбавителями. Агрегация индивидуального монослоя на деионизованной воде приводит к тушению флуоресценции уже при небольших поверхностных давлениях (2÷3 мН/м). В то время как при сжатии смешанных монослоев вплоть до давлений 10÷15 мН/м наблюдается рост интенсивности флуоресценции. Необходимо отметить, что и для пленок Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ), сформированных из смешанных монослоев, значительный рост интенсивности флуоресценции по сравнению с ПЛБ индивидуального **Xp1** сохраняется. Кроме того, измерения флуоресценции ПЛБ показали, что введение разбавителя ОДА облегчает взаимодействие хромоионофора с катионами кальция в субфазе. Полученные результаты указывают на возможность управления степенью агрегации монослоя и эффективностью процессов комплексообразования путем изменения состава монослоя.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Программы П18 Президиума РАН

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАТИОНОВ Co^{2+} И Ni^{2+} С МОНОСЛОЯМИ β -ДИКЕТОНАТОВ

И.Н. Архипова, М.Е. Соколов, А. Копылов

*Кубанский государственный университет
Россия, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149,
e-mail: arhiiren@inbox.ru*

Одним из новых и перспективных направлений получения наноструктур металлов является метод Ленгмюра-Блоджетт. Фиксация ионов или наночастиц металлов на поверхности ленгмюровского слоя обеспечивается его функциональными группами ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$ и др.). Несмотря на перспективность использования таких материалов, процесс фиксации на поверхности ленгмюровских слоев ионов металлов и их частиц нанометрового размера изучен с малым количеством соединений, имеющих простые координирующие группы. Таким образом, целью настоящей работы являлся синтез новых устойчивых лигандов с перспективой его использования в качестве веществ, формирующих сплошной упорядоченный монослой на поверхности водной субфазы.

Для решения данной задачи был синтезирован ряд производных ацетилаcetона с симметричным и несимметричным расположением алкильного радикала относительно γ -углеродного атома. Алкильные радикалы, полученных соединений различны по своей длине - C_{10} , C_{12} и C_{14} . Выбор данных соединений можно объяснить высокими координирующими свойствами β -дикетонатной группы, в то время как длинные алкильные радикалы обеспечивают бифильную природу соединений, необходимую для технологии формирования ленгмюровского монослоя. Синтез β -дикетонов проводили по реакциям ацилирования кетонов сложным эфиром в присутствии щелочного конденсирующего агента и алкилирования ацетилаcetона соответствующим 1-бромалканом в среде абсолютного этанола. Индивидуальность полученных соединений была подтверждена ИК- и ПМР спектроскопическими исследованиями.

Для исследования кето-енольной таутомерии, полученных соединений, были записаны спектры их 0,0001М растворов в УФ диапазоне длин волн в зависимости от pH среды.

Потенциометрически и спектрофотометрически определены константы депротонирования, полученных лигандов, параметры комплексообразования данных соединений с ионами Co^{2+} и Ni^{2+} , состав комплекса NiL и CoL был определен как 1:2.

На установке KSV MINITROUGH 2 были получены изотермы сжатия монослоев лигандов на чистой водной субфазе и 0,01М растворах Co^{2+} и Ni^{2+} при различных pH среды. Из вида изотерм, полученных лигандов на чистой субфазе и растворе металлов, можно сделать вывод о координировании ионов металлов β -дикетонатной группой.

ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНОИДОВ С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ДИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ⁶

Д.В. Колечко, Ф.А. Колоколов, С.З. Меликян

*Кубанский государственный университет
Россия, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149,
e-mail: kolokolov@chem.kubsu.ru*

Известно, что гетероциклические ароматические дикарбоновые кислоты образуют устойчивые комплексные соединения с ионами лантаноидов [1]. Среди них можно выделить комплексы с пиридиндикарбоновыми кислотами и их производными, обладающие высокой квантовой эффективностью люминесценции [2]. Комплексы лантаноидов с дикарбоновыми кислотами обладающими большим размером гетероциклического фрагмента, малоизучены. Поэтому нами были синтезированы комплексы европия(III), самария(III), тербия(III), гадолиния(III) и лантана(III) с 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислотой – производной 1,10-фенантролина, который успешно применяется в качестве дополнительного лиганда в комплексах лантаноидов для увеличения их интенсивности люминесценции. Комплексы охарактеризованы методами микроанализа, ИК спектроскопии и термогравиметрии.

Проведен анализ люминесцентных свойств комплексов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты и других гетероциклических ароматических дикарбоновых кислот для оценки их практической значимости.

Литература

1. Гарновский А.Д., Васильченко И.С., Гарновский Д.А. Современные аспекты синтеза металлокомплексов. – Ростов-на-Дону: ЛаПО, 2000. – 354 с.
2. Zolin V.F. Spectroscopy of related series of Eu and Tb carboxylates // Journal of Alloys and Compounds. – 2004. - V.380. – P.101–106.

⁶ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №09-03-00595-а), Минобрнауки (проект РНП 2.1.1.2371) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (госконтракт №П1292)

ПРИМЕНЕНИЕ ПСЕВДОПОЛИМОРФНЫХ ПЕРЕХОДОВ ПРОИЗВОДНОГО ТИАКАЛИКС[4]АРЕНА ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО РАСПОЗНАВАНИЯ ПАРОВ БЕНЗОЛА В СМЕСЯХ⁷

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

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

В настоящее время актуальной является задача создания сенсоров эффективного детектирования индивидуальных соединений и распознавания сложных смесей различных веществ. Супрамолекулярные соединения, в частности каликсарены, привлекательны в качестве рецепторов не только благодаря возможности образовывать соединения включения с нейтральными молекулами, но и благодаря наличию псевдополиморфных переходов при образовании и разложении клатратов.

В настоящем исследовании для распознавания компонентов в смесях предлагается использовать новый принцип, используя особую форму изотермы сорбции, наблюдающуюся только для одного целевого компонента.

В качестве объекта исследования был выбран трет-бутилтиакаликс[4]арен, тетразамещенный по нижнему ободу (этоксикарбонил)метоксильными группами.

Было обнаружено, что, низкая термодинамическая активность ступенчатого образования клатрата каликсарена с бензолом, установленная статическим методом парофазного газохроматографического анализа, и низкая термостабильность клатратов данного каликсарена с рядом изученных «гостей», установленная методом совмещенного ТГ/ДСК/МС анализа, позволяют создать селективный сенсор на пары бензола в образце.

С помощью пьезоэлектрических сенсоров на основе кварцевых микровесов было показано, что сенсорный отклик на пары бензола имеет ступенчатую форму, в отличие от сенсорных откликов на пары других изученных соединений из ряда ароматических соединений, алканов, алифатических спиртов, нитрилов, различных хлорпроизводных и др. Причем, ступенчатая форма отклика бензола сохраняется и в присутствии 0-25 об.% примеси любого из изученных «гостей».

⁷ Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 08-03-01107-а и BRHE (REC-007)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ С КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ⁸

А.И. Офлиди, М.А. Назаренко, Д.В. Колечко, Ф.А. Колоколов

*Кубанский государственный университет
Россия, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149,
e-mail: kolokolov@chem.kubsu.ru*

В настоящее время наблюдается огромный интерес к новым фотолюминесцентным материалам. Перспективным считается изготовлению органических светодиодов на малых молекулах (SMOLED) с использованием комплексных соединений лантаноидов в качестве светоизлучающего материала. Однако в современной координационной химии стоит проблема получения новых, способных люминесцировать, безводных координационных соединений f-элементов с некоторыми органическими лигандами, так как вода является тушителем люминесценции. Методами классического химического синтеза указанные соединения либо нельзя получить, либо применение этих методов делает получение комплексных соединений весьма сложным, продолжительным и дорогостоящим процессом. Вышеуказанные проблемы можно решить применением для получения координационных соединений методов электрохимического синтеза, который позволяет при анодном окислении металла в неводном растворе лиганда при непрерывном продувании инертного газа получать безводные комплексы f-элементов.

Координационные соединения лантаноидов с различными ароматическими карбоновыми кислотами были получены методом электрохимического синтеза по способу растворяемого анода в инертной безводной атмосфере. Процессы проводили в 0,05 М растворе лиганда (HL) в обезвоженном ацетонитриле при перемешивании. В качестве фонового электролита применяли безводный перхлорат лития. Электрохимический синтез осуществлялся при 25°C, напряжении 5-10 В, силе тока 10-25 мА и плотности тока 6-10 мА/см².

В ходе процессов синтеза с течением времени наблюдалось снижение проводимости в электрохимической системе из-за образования на поверхности анода плотного слоя осадка комплексного соединения. Данную проблему можно решить применением ультразвука, в результате чего пассивация анода существенно снижается.

Многие из синтезированных веществ обладают высокой эффективностью и интенсивностью свечения люминесценции.

⁸ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №09-03-00595-а), Минобрнауки (проект РНП 2.1.1.2371) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (госконтракт №П1292)

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНОИДОВ С ФТАЛАМОВОЙ КИСЛОТОЙ⁹

А.А. Пикула, Д.В. Колечко, Ф.А. Колоколов

*Кубанский государственный университет
Россия, 350040, г.Краснодар, ул.Ставропольская, д.149*

Ранее [1] нами было установлено, что комплексные соединения европия(III) и тербия(III) с [2-(аминокарбонил)фенокси]уксусной и [4-(аминокарбонил)фенокси]уксусной кислотами обладают интенсивной люминесценцией в видимом диапазоне. Это объясняется тем, что данные лиганды в своем составе имеют хромофор с высоким коэффициентом экстинкции и при координации лигандов с ионами лантаноидов образуется жесткий узел с небольшим расстоянием между донорными атомами лиганда и ионом лантаноида. Поэтому, можно предположить, что комплексные соединения с 2-аминокарбонилбензойной (фталамовой) кислотой будут эффективно люминесцировать.

Нами были получены комплексные соединения фталамовой кислоты с люминесцирующие в видимом диапазоне ионами Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+} , а также соединение фталамовой кислоты с Gd^{3+} для установления триплетного уровня. На основании ИК спектров установлено, что координация фталамовой кислоты с ионом лантаноида осуществляется по амидной и карбоксильной группам.

У всех синтезированных соединений наблюдается люминесценция, характерная для соответствующего иона лантаноида, при этом люминесценция органического лиганда отсутствует, что говорит о хорошем перераспределении энергии на ион лантаноида.

Литература

1. Колечко Д.В., Колоколов Ф.А., Палашина А.В., Панюшкин В.Т., Михайлов И.Е., Душенко Г.А. Люминесценция координационных соединений лантаноидов с [2-(аминокарбонил)фенокси]уксусной кислотой // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2008. – Т. 51. – Вып. 12. – С. 49-51.

⁹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №09-03-00595-а), Минобрнауки (проект РНП 2.1.1.2371) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (госконтракт №П1292)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЕРБИЯ(III) С ПРОИЗВОДНЫМИ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ¹⁰

М.А. Назаренко, А.И. Офлиди, Д.В. Колечко, Ф.А. Колоколов

*Кубанский государственный университет
Россия, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149,
e-mail: kolokolov@chem.kubsu.ru*

Координационные соединения лантаноидов с производными бензойной кислоты, обладающие люминесцирующими свойствами, представляют огромный практический интерес в науки и технике, так как данные вещества могут быть с успехом использованы для изготовления люминесцирующих хемосенсоров, защитных покрытий, люминесцентных зондов. Ввиду того, что молекулы внутрисферной воды для некоторых ионов лантаноидов являются эффективными тушителями люминесценции, то безводные комплексные соединения лантаноидов являются перспективными люминофорами, однако их получение химическими методами представляет собой подчас весьма сложную задачу. В связи с этим нами использован электрохимический метод синтеза комплексов лантаноидов в неводных средах.

В качестве металла комплексообразователя нами был выбран тербий, в связи с его хорошими люминесцентными свойствами. В качестве лигандов были использованы следующие карбоновые кислоты (HL): бензойная кислота, диметоксibenзойная, салициловая, 3-метилсалициловая и дипиколиновая кислоты.

Электрохимический синтез координационных соединений осуществляли в ацетонитрильном растворе лиганда по методике растворяемого анода в двухэлектродной ячейке при непрерывном перемешивании. При синтезах напряжение на электролизере составляло 5 В, сила тока 25 мА, плотность тока 9 мА/см², температура – 25°С, начальная концентрация лиганда – 0,03 моль/л, концентрация фонового электролита (перхлорат лития) – 0,01 моль/л.

В результате синтеза были получены малорастворимые координационные соединения тербия (III) с использованными лигандами. С бензойной и салициловой кислотами при определенных условиях образовывались также растворимые комплексные соединения.

Полученные вещества обладают люминесцентными свойствами. Для части комплексных соединений тербия (III), полученных электрохимическим путем, интенсивность зеленого свечения люминесценции больше, чем для аналогичных полученных химическим методом.

¹⁰ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №09-03-00595-а), Минобрнауки (проект РНП 2.1.1.2371) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (госконтракт №П1292)

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Якимова Л.С., Бадаева Р.Д., Мостовая О.А., Стойков И.И.

*Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский государственный
университет, ул. Кремлёвская 18, 420008, Казань, Российская Федерация;
факс: +7 8432 31 5416; e-mail: mila.yakimova@mail.ru*

Разработка коллоидных наночастиц, способных высокоспецифично взаимодействовать с биомолекулами, является интенсивно развивающейся областью супрамолекулярной химии. Частицы, модифицированные функциональными группами, способными к образованию системы водородных связей при распознавании биологически важных соединений, являются привлекательным объектом для решения этой задачи. Химическая функционализация поверхности минеральных оксидов широко применяется при синтезе гибридных материалов.

Макроциклические соединения, способные к молекулярному распознаванию биологически значимых соединений, были выбраны в качестве прекурсоров для модификации поверхности наноразмерных (10-100 нм) силикатных частиц. Объединение в единой, образованной ковалентными связями, наноразмерной структуре силикатных частиц в качестве подложки или ядра и каликсаренов как структурных элементов (фрагментов) для распознавания сложной топологии поверхности биополимеров (белков и ДНК) позволит создать новые наноматериалы, способные избирательно связывать биологические макромолекулы. Частицы, содержащие на поверхности тиакаликсаренные фрагменты, получены с применением различных подходов: поверхностной модификации силикатных наночастиц LUDOX и гидролитической поликонденсации предварительно синтезированных прекурсоров на основе производных тиакаликс[4]арена в трех конфигурациях. Модифицированные наночастицы были исследованы с помощью совмещённой термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии, метода динамического светорассеяния, УФ- и ИК-спектроскопии.

¹ Работа выполнена при поддержке программы совместных грантов РФФИ (10-03-92661-ННФ_а) и гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (МК-6390.2010.3).

ПРОЦЕСС АДСОРБЦИИ-ДЕСОРБЦИИ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ИЗ РАСТВОРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО МАГНЕТИТА.

Балмасова О.В., Королев В.В.

*Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН
Россия 153045 г. Иваново, ул. Академическая, 1*

Процессы, происходящие на границе раздела фаз твердое тело – жидкость, имеют первостепенное значение во многих технологических процессах, в том числе в производстве магнитных пленок, жестких дисков и магнитных жидкостей. В частности устойчивость магнитных жидкостей во многом обеспечивается адсорбционной оболочкой из молекул поверхностно-активного вещества на поверхности феррочастиц, например магнетита.

Цель данной работы заключалась в исследовании влияния природы ПАВ и растворителей на процессы адсорбции-десорбции, происходящие на поверхности магнетита. В качестве ПАВ были выбраны олеиновая, линолевая и линоленовая кислоты, а в качестве растворителей - циклогексан и гептан. Адсорбцию и десорбцию жирных кислот из данных растворителей на поверхности магнетита проводили при помощи адсорбционной ячейки. ИК-спектроскопическим методом были определены равновесные концентрации растворов жирных кислот, по экспериментальным данным построены изотермы адсорбции-десорбции. Для описания изотерм адсорбции ПАВ использовали теорию объемного заполнения микропор, на основании которой были рассчитаны величины предельной адсорбции, характеристическая энергия и объём пористого пространства.

В ходе исследований определено, что в области низких равновесных концентраций процесс адсорбции для всех систем происходит по механизму объемного заполнения пористого пространства магнетита сорбционными растворами, с последующим заполнением адсорбата транспортных пор и внешней поверхности частиц адсорбента. Показано, что под воздействием ПАВ происходит деформация поверхности, идет разрушение агрегатов магнетита с образованием коллоидного раствора. В результате исследований было установлено, что влияние растворителя наиболее сильно проявляется при адсорбции олеиновой кислоты и уменьшается с ростом числа двойных связей в молекуле жирной кислоты. Исследуемые жирные кислоты по убыванию адсорбирующей способности можно расположить в ряд: олеиновая, линолевая и линоленовая. Изотермы десорбции для всех систем имеют петлю гистерезиса. Для более полного описания процесса адсорбции были построены диаграммы состояния поверхностных слоев твердых тел, свидетельствующие об изменении механизма формирования поверхностных слоев с ростом концентраций адсорбирующихся веществ в растворе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН «Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и наноматериалов» (П-18) и Гранта РФФИ 08-03-00532а.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОПОРИСТЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ФОСФОРИЛПОДАНДОВ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ, РАЗДЕЛЕНИЯ И ВЫДЕЛЕНИЯ АКТИНОИДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

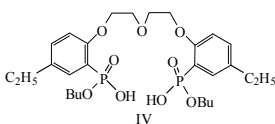
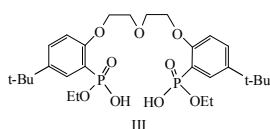
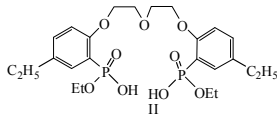
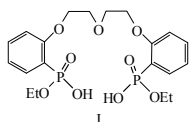
В.Е.Баулин^{1,3}, Е.В.Чухланцева², А.Н.Усолкин², Д.В.Баулин²,
А.Ю.Цивадзе²

¹Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119991 Москва Ленинский проспект, 31-4.

²ФГУП «ПО Маяк» 456780 г. Озерск Челябинская область,

³Учреждение Российской академии наук Институт физиологически активных веществ РАН, 142432 Черноголовка, Северный проезд 1.

На основе фосфорилподандов (I-IV), производных дифосфоновых кислот, получен ряд импрегнированных сорбентов. В качестве полимерного носителя использовались сополимер стирола с дивинилбензолом (размер частиц 40-250 мкм, площадью поверхности 800-1000 м²/г). Сорбцию актиноидов изучали



методом экстракционной хроматографии из азотнокислых растворов, снимая фронтальные и элюативные кривые. Определены условия сорбции и десорбции U(VI), Th(IV), Np(IV) и Pu (III). Рассчитаны динамические коэффициенты

распределения актиноидов (D_w) и практически осуществлено количественное разделение и определение Pu (III) и Np(IV). Предложена методика анализа содержания Th(IV) в ²³⁸Pu. Совокупность полученных данных свидетельствуют об эффективности полученных сорбентов для селективного разделения U(VI), Th(IV), Np(IV) и Pu (III) из азотнокислых растворов. По своим сорбционным и стоимостным характеристикам разработанные сорбенты могут конкурировать с зарубежными аналогами, например продукцией «Eichrom Technologies, Inc.»

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов» и Гранта РФФИ № 09-03-12235

ПОЛИЯДЕРНЫЕ МЕТАЛЛОФОСФОНАТЫ Co^{II} , Ni^{II} : СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ.

Н.П. Бурковская, Е.С. Бажина, М.А. Кискин, М.Е. Никифорова,
А.А. Сидоров, И.Л. Еременко

Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, Ленинский проспект, 31, Москва

mkiskin@igic.ras.ru, nikiforova.marina@gmail.com, sidorov@igic.ras.ru

Интерес к дизайну и синтезу металлофосфонатов в последние десятилетия во многом обусловлен их физико-химическими свойствами, что предполагает их использование в электрооптике, катализе, для получения сенсоров и в химии материалов. В данной работе для получения полиядерных металлофосфонатов использовались фосфоновые кислоты и их соли, анионы которых способны проявлять различные способы координации к металлоцентрам.

Найдено, что взаимодействие $\text{H}_2\text{PO}_3\text{Ph}$ и ее солей с триметилацетатами никеля(II) $[\text{Ni}_9(\text{OH})_6(\text{piv})_{12}(\text{Hpiv})_4]$ и кобальта(II) $\{\text{Co}(\text{piv})_2\}_n$ в системе растворителей MeCN-THF приводит к формированию додекаядерных соединений сходного строения: $[(\mu\text{-O-R})_6\text{M}_{12}(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_6\text{-O}_3\text{PPh})_4(\mu\text{-piv})_{12}]$, где $\text{M}=\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ и O-R = 6-метил-2-пиридон, THF. Замена системы MeCN-THF на EtOH приводит к образованию октаядерного комплекса никеля(II): $[(\mu\text{-OEt})_2(\eta\text{-Hpiv})_6\text{Ni}_8(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_5\text{-HO}_3\text{PPh})_2(\mu\text{-piv})_8]\cdot 2\text{EtOH}$. Проведение реакции $\{\text{Co}(\text{piv})_2\}_n$ с $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{Ph}$ в более жестких условиях (кипение в декане $t^\circ=174^\circ\text{C}$), позволяет выделить гетерометаллическое соединение состава:

$[(\eta\text{-Hpiv})_2\text{Na}_6\text{Co}_5(\mu\text{-L})_4(\mu_6\eta^2\text{-O}_3\text{PPh})_2(\mu_3\eta^2\text{-piv})_3(\mu_2\eta^2\text{-piv})_2(\mu_3\text{-piv})_3(\mu\text{-piv})_4]\cdot 2\text{C}_{10}\text{H}_{22}$.

Взаимодействие $\text{H}_2\text{PO}_3\text{Bu}^t$ с пивалатом никеля(II), протекает с образованием ундека- и декаядерных соединений никеля: $[(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_6(\mu\text{-THF})_4\text{Ni}_{11}(\mu_4\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_3(\mu_6\text{-O}_3\text{PBU}^t)(\mu_5\text{-O}_3\text{PBU}^t)(\mu_4\text{-O}_3\text{PBU}^t)_2(\mu\text{-piv})_9(\eta\text{-piv})_2]$ и $[(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_4(\mu_2\text{-L})_4\text{Ni}_{10}(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_6\text{-O}_3\text{PBU}^t)_2(\mu_2\text{-O}_3\text{PBU}^t)(\mu\text{-piv})_9(\eta\text{-piv})_2]$ соответственно, где L = 6-метил-2-пиридон. Таким образом, формирование полиядерных металлофосфонатов зависит не только от соотношения исходных реагентов, но также от природы лиганда и реакционной среды.

Полученные комплексы исследованы методами элементного, термогравиметрического анализа, а также ИК-спектроскопии. Строение всех комплексов охарактеризовано методом РСА.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 08-03-00091, № 09-03-12122, № 09-03-12228, № 09-03-9044, № 09-03-90446, № 10-03-90410), целевой программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН «Химия и физико-химия супрамолекулярных систем и атомных кластеров» и Президиума РАН «Направленный синтез неорганических веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе», фонда Президента РФ (Программа поддержки молодых ученых (МК-444.2009.3) и ведущих научных школ РФ (НШ-3672.2010.3)).

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ И ПОЛИМЕРА В РАСТВОРЕ НА РАЗМЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ТЕРМОЛИЗЕ НАНОЧАСТИЦ КОБАЛЬТА

Войцеховская С.А., Соколов М.Е.

*Кубанский государственный университет
Россия, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149,
e-mail: sokolovme@mail.ru*

В последнее время наблюдается растущий интерес исследователей к проблеме синтеза наночастиц металлов, внедренных в полимерные матрицы. Особое место среди изучаемых материалов такого рода занимают магнитные полимерные нанокомпозитные системы. Такие материалы могут использоваться в системах магнитной записи и хранения информации, в новых постоянных магнитах, в системах магнитного охлаждения, в качестве магнитных сенсоров. Полимерные материалы с магнитными нановключениями являются перспективными для различных технических применений в авиакосмической промышленности, электронике, связи, легкой промышленности, а также медицине и в биотехнологии.

В нами было изучено влияние соотношения Co и полимерной матрицы на размерные характеристики образующихся наночастиц кобальта. Наночастицы кобальта получали термолизом $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ в среде толуола в присутствии сополимера полиэтилметакрилата с акриловой кислотой (100:1). При введении $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ в исходный 5% толуольный раствор сополимера этилметакрилата с акриловой кислотой (100:1) из расчета:

- 20,5 мас.% Co от массы конечного композитного полимерного материала при термолизе образовывались узкодисперсные частицы со средним размером менее 10 нм (рис. 1а);
- 34 мас.% Co - образовывались узкодисперсные частицы со средним размером 15 нм (рис. 1б);
- 43 мас.% Co - образовывались узкодисперсные частицы со средним размером 25 нм (рис. 1в).

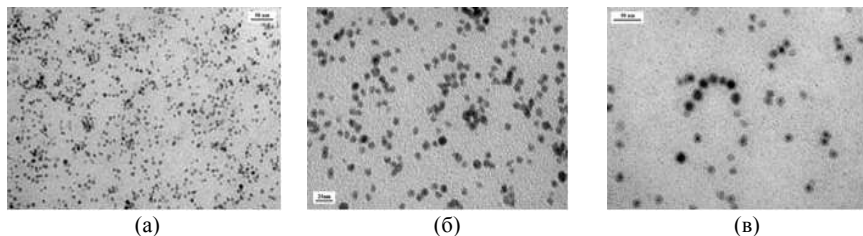


Рис. 1 Изображение ПЭМ образцов нанокомпозитных полимерных материалов полученных при термолизе $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ в растворе сополимера этилметакрилата с акриловой кислотой (100:1).

THERMODYNAMIC CHARACTERIZATION OF SUPRAMOLECULAR COMPLEXES OF NATIVE CYCLODEXTRINS WITH LUMICHROME AND ALLOXAZINE IN WATER

T.V. Volkova, Suslova E.E., Tikhova M.N., G.L. Perlovich, I.V. Terekhova

Institute of Solution Chemistry of RAS, Ivanovo 153045, 1 Akademicheskaya str., E-mail: ivt@isc-ras.ru

Cyclodextrins as macrocyclic receptors with hydrophobic internal cavity and hydrophilic external surface form supramolecular host-guest complexes with a wide variety of organic compounds due to noncovalent interactions. Inclusion complexes of cyclodextrins found the numerous applications in biochemistry, separation technology as well as in pharmaceutical, cosmetic and food industries. Thereby, investigation of inclusion complex formation and complex stability is of practical importance.

Lumichrome and alloxazine are the products of riboflavin (vitamin B₂) decomposition. Therefore, they detection and determination are necessary to control the quality of riboflavin containing products (vitamins, drugs and food supplements). Cyclodextrins displaying the selectivity in complex formation can be used as appropriate receptors for this purpose. Moreover, inclusion complex formation with cyclodextrins can considerably increase the aqueous solubility of lumichrome and alloxazine.

In this work, complex formation of α - and β -cyclodextrins with lumichrome and alloxazine has been studied by solubility method. Stability constants of the complexes were determined from solubility diagrams according to method of Higuchi and Connors. Enthalpy and entropy changes of complex formation were derived from temperature dependences of stability constants.

It was obtained that solubility of lumichrome and alloxazine is increased in the presence of α - and β -cyclodextrins due to 1:1 inclusion complex formation. The size of cyclodextrin cavity plays a considerable role in complexation process. In particular, β -cyclodextrin displays higher binding affinity and solubilizing effect towards lumichrome and alloxazine. Binding with β -cyclodextrin is accompanied by the negative enthalpy and entropy changes due to prevalence of van der Waals interactions. Availability of methyl side groups in lumichrome molecule results in formation of more stable complexes and high exothermicity of binding.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant №09-03-97563).

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ
АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПО ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ
КОМПЛЕКСОВ «ГОСТЬ-ХОЗЯИН» С ЦИКЛОДЕКСТРИНАМИ,
ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ НА МИКРОСФЕРАХ
ДВУОКСИ КРЕМНИЯ.**

Л.В. Воронина, В.А. Лившиц

*Центр Фотохимии РАН,
Россия, Москва, ул. Новаторов, д.7А, корп.1, (495)936-17-04,
voronina-lusyl@yandex.ru*

В настоящее время существует задача разработки эффективной методики по детектированию и удалению из атмосферы опасных для здоровья человека летучих ароматических углеводородов. Макроциклические молекулы, такие как криптан-ды, кукурбитурилы, краун эфиры, циклофаны, каликсарены, давно привлекают внимание исследователей в качестве молекул-хозяев, способных образовывать комплексы включения, и таким образом способствовать молекулярному распознаванию различных соединений, в том числе ароматических.

Мы показали, что при физической сорбции циклодекстринов (ЦД) на поверхность микросфер двуокиси кремния может быть достигнута степень заполнения поверхности, близкая к 100%, если использовать заведомо полимерный ЦД, который при растворении в воде приобретает частичный отрицательный заряд, например, карбоксиметил- β -ЦД полимер. Удалось оценить, что константа связывания ЦД с поверхностью порядка 10M^{-1} , т.е. энергия адсорбции ЦД на поверхность микросферы невелика. Однако за счет большой площади поверхности микросфер при достаточном времени адсорбции и большом размере пор полимер ЦД полностью покрывает поверхность микросферы, что подтверждается и спектроскопическими данными.

Были получены спектры флуоресценции нафталина, толуола и бензола, сорбированных на изготовленном материале, т.е. содержащем карбоксиметил- β -ЦД полимер. Спектры ясно демонстрируют различия между полученным нами материалом и адсорбентом, обычно применяемым в хроматографии. В последнем степень заполнения поверхности рецепторными молекулами не превышает 40%.

Полученная система обладает большим запасом чувствительности. В данном исследовании использовались насыщенные пары различных соединений. При этом концентрация анализируемого вещества в кювете на 2-3 порядка выше ПДК. По нашим оценкам, получаемое отношение сигнал/шум не менее 300, таким образом, есть запас чувствительности для использования данной системы как составной части молекулярного сенсора.

ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ДЕНДРИМЕРЫ КАК РАБОЧИЕ ПОКРЫТИЯ В QCM СЕНСОРАХ НА ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ПАРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ¹¹

А.В. Герасимов^а, М.А. Зиганшин^а, В.И. Коваленко^б, В.В. Горбачук^а

^аХимический институт им. А.М.Бутлерова, 420008, Казань, Кремлевская, 18.

^бИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, 420088, Казань, Арбузова, 8.

В настоящей работе с помощью сенсоров на основе кварцевых микровесов (QCM) были изучены рецепторные свойства фосфорорганического дендримера с ядром >P(S)–, повторяющимися фрагментами *n*–(–O–C₆H₄–CH=N–N(CH₃)–) и концевыми группами *n*–(–O–C₆H₄–CHO), первого (G₁), второго (G₂), третьего (G₃) и четвертого (G₄) поколений, по отношению к парам 30 различных летучих соединений. Определены селективность и сорбционная емкость наноразмерных пленок изученных дендримеров.

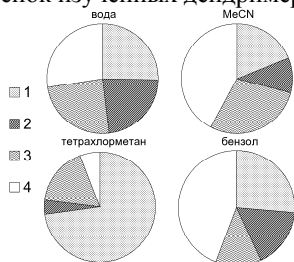


Рис.1 Примеры «отпечатков пальцев» молекул воды, ацетонитрила, бензола и тетрагидрометана, построенные по данным сенсорного эксперимента.

Различия в сорбционной емкости дендримеров G₁–G₄ дают возможность для создания массива сенсоров для эффективного распознавания паров гостей. Только 7 гостей из 30 изученных не могут быть идентифицированы, причем для создания массива сенсоров с максимально возможной эффективностью распознавания достаточно 3 дендримеров.

Наглядно процесс распознавания может быть представлен в виде так называемых «отпечатков пальцев молекул», Рис. 1. Для каждого соединения характерна своя, уникальная картина.

С помощью атомно-силовой микроскопии было показано, что использованная методика нанесения рабочего покрытия позволяет получать воспроизводимые, относительно ровные пленки.

Для удаления относительно прочно связанных гостей была разработана простая методика регенерации рабочих характеристик сенсоров, эффективность которой подтверждена методом ИК-микроспектроскопии.

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

¹¹ Работа выполнена при финансовой поддержке BRHE (REC-007), РФФИ № 08-03-01107 и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (Госконтракт №П2345).

КОМПЛЕКСЫ ЦИНКА С АНИОНАМИ α - И β -НАФТОЙНЫХ КИСЛОТ В СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЛАНТАНИДНЫХ СИСТЕМ

Гольдберг А.Е., Зорина Е.Н., Кискин М.А., Сидоров А.А., Еременко И.Л.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Россия, 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, 31*

Карбоксилатные комплексы редкоземельных элементов с анионами ароматических кислот интересны с точки зрения фотолюминисцентных свойств, что вызвано высокой эффективностью световой конверсии таких карбоксилатных остатков.

Нами был синтезирован ряд комплексов цинка с α - и β -нафтойными кислотами и моно- и бидентатными N-донорными лигандами $[\text{Zn}_3(\mu_2-(\beta\text{-OOCR}))_6(2,3\text{-Lut})_2]$ (1), $[\text{Zn}_2(\mu_2-(\alpha\text{-OOCR}))_4(2,3\text{-Lut})_2]$ (2), $[\text{Zn}_3(\mu_2, \eta^2-(\beta\text{-OOCR}))_2(\mu_2-(\beta\text{-OOCR}))_4(1,10\text{-phen})_2]$ (3), $[\text{Zn}_2(\mu_2-(\beta\text{-OOCR}))_2(\eta^2-(\beta\text{-OOCR}))_4(1,10\text{-phen})_2]$ (4), $[\text{Zn}_3(\mu_2, \eta^2-(\beta\text{-OOCR}))_2(\mu_2-(\beta\text{-OOCR}))_4(5,5'\text{-di-tert-Bu-2,2'-bipy})_2]$ (5). Дальнейшее воздействие нитрата европия(III) на комплекс цинка 1 приводит к образованию соединения $[\text{Zn}_2\text{Eu}(\mu_2-(\beta\text{-OOCR}))_6(\text{NO}_3)(2,3\text{-Lut})_2]$ (6). Аналогично был получен комплекс $[\text{Zn}_2\text{Eu}_2(\mu_3-(\alpha\text{-OOCR}))_2(\mu_2-(\alpha\text{-OOCR}))_6(\eta^2-(\alpha\text{-OOCR}))_2(2,2'\text{-bipy})_2]$ (7).

Упорядочивание молекул в кристалле происходит за счет взаимно компланарного расположения ароматических фрагментов и стекинг взаимодействия (рис.1).

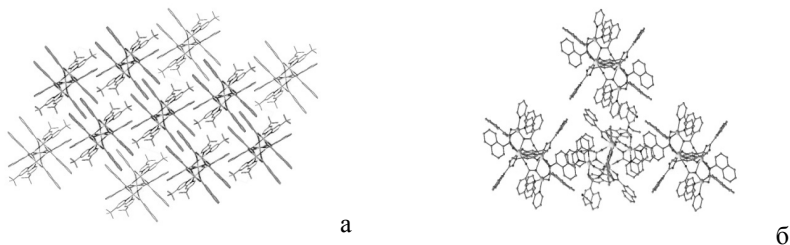


Рис. 1. Упаковка молекул соединений 5 (а) и 7 (б) в кристалле.

В настоящее время проводится исследование фотолюминисцентных свойств тонких пленок полученных гетерометаллических соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, Совета по грантам при Президенте РФ (гранты НШ-3672.2010.3и НШ-8503.2010.3) и Президиума РАН.

АГРЕГАЦИЯ ТЕТРА- И ОКТА(БЕНЗО-15-КРАУН-5) МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВ В ПОЛЯРНЫХ СРЕДАХ И ИММОБИЛИЗАЦИЯ ИХ НА ТВЕРДЫХ ПОДЛОЖКАХ

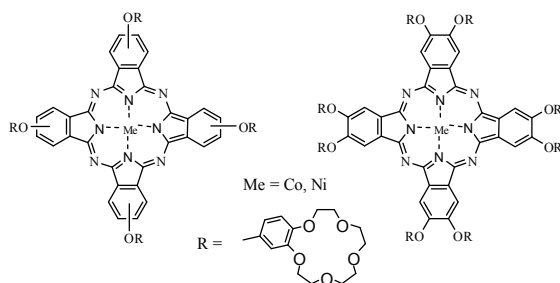
Е.В. Овсянникова¹, Н.Ф. Гольдшлегер², Н.М., В.Е. Баулин^{1,3},
И.П. Калашникова^{1,3}, Н.М. Алпатова¹, А.Ю. Цивадзе¹

¹ Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

² Учреждение Российской академии наук Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

³ Учреждение Российской академии наук Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка

Формирование стабильных и структурно организованных пленок, с использованием фталоцианинов (Pc), представляет собой эффективный метод создания функциональных материалов, при этом надо четко представлять агрегатное состояние Pc в различных растворителях. В настоящей работе методом электронной спектроскопии исследована агрегация новых тетра(бензо-15-краун-5)-фталоцианинатов никеля (NiCr_4Pc) и кобальта (CoCr_4Pc) и окта(бензо-15-краун-5)-фталоцианинатов никеля (NiCr_8Pc) и кобальта (CoCr_8Pc) в смешанных органических растворителях и в воде. Изучен процесс формирования с их участием композитов на ИТО или кварце путем электростатической сборки, а также путем внедрения в матрицу бромида тетраоктиламмония. Показано, что комплексообразование между краун-фрагментами MCr_4Pc , MCr_8Pc ($\text{M} = \text{Ni}^{2+}$, Co^{2+}) и катионами (Na^+ , K^+ и TBA^+) обеспечивает краун-фталоцианинам растворимость в полярных органических растворителях. В случае полярного неорганического растворителя (воды)



наличие в растворе катионов K^+ приводит к растворению только MCr_8Pc ($\text{M} = \text{Ni}^{2+}$, Co^{2+}) с образованием устойчивых заряженных форм окта-краун-металлофталоцианинатов, что позволяет использовать их для создания композитов из ультратонких слоев разноименно заряженных

ионов ($\text{K}^+/\text{MCr}_8\text{Pc}-\text{PSS}^-$).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-03-00227 и проект № 09-03-01208а)

САМОСБОРКА КОМПЛЕКСОВ ОКСАЗАЛОНОВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ ПОЛЯРНЫХ И НЕПОЛЯРНЫХ НЕСМЕШИВАЮЩИХСЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

А.А. Денисенко, К.С. Пушкарева, Н.Н. Буков

*Кубанский государственный университет,
Россия, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149*

Нами было изучено строение 2-[(β-ариламино)винил]-4(SH)-оксазалонов в хлороформе, этаноле и диметилсульфоксиде и обнаружено, что в малополярных растворителях изученные оксазалонны существуют в виде Z-формы, стабилизированной внутримолекулярной водородной связью. В полярных растворителях происходит изомеризация молекулы в E-форму. Образование хелатного цикла в неполярных и слабополярных растворителях позволило предположить легкость образования координационных соединений с переходными металлами.

Нами были получены и выделены в твердом виде комплексные соединения Co(II), Ni(II) и Cu(II) с 2-[(β-ариламино)винил]-4(SH)-оксазалонном на границе раздела фаз полярных и неполярных растворителей. Лиганд, содержащий енаминный фрагмент растворялся в хлороформе, а ацетаты металлов в воде. При встряхивании растворов происходило окрашивание раствора хлороформа и обесцвечивание водных растворов солей. После разделения растворителей и выделения комплекса из раствора хлороформа получали комплексные соединения идентичные полученным ранее из спиртовых растворов лиганда и солей. Состав и строение выделенных комплексов изучен спектральными методами, показаны общие моменты и различия в составах и строении.

Предлагаемый способ получения комплексов переходных металлов с оксазалонами оказался более легким и удобным, чем спиртовый, так как не требует соблюдения точного соотношения реагирующих компонентов, температурных режимов, условий по выделению образующихся комплексов в индивидуальном виде.

ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СЛОёВ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ МЕЖФАЗНОЙ ТЕНЗИОМЕТРИИ

И.В. Милаёва, Е.Н. Зарудная, Н.А. Довженко, С.Ю. Зайцев,

В.И. Максимов

*ФГОУ ВПО «Московская государственная академия ветеринарной
медицины и биотехнологии имени К.И. Скрябина»*

Поверхностно активные вещества (ПАВ) крови в здоровом организме образуют межфазные адсорбционные слои, которые можно рассматривать как супрамолекулярные системы на границе раздела фаз. В процессе роста и развития организма, во время болезни свойства адсорбционных слоёв ПАВ изменяются. Это отражается в изменении динамического поверхностного натяжения (ДПН) сыворотки крови.

Для выяснения зависимости ДПН сыворотки крови от её количественного и качественного состава исследовано ДПН сыворотки крови кобыл и жеребцов русской рысистой породы в возрасте от 2 до 10 лет и модельных систем на основе белок-липид-солевых смесей методом максимального давления в пузырьке на приборе ВРА-1Р. Получены значения ДПН при временах существования поверхности от 0,01 до 100 с, рассчитаны углы наклона начального (УН1) и конечного участка тензиограмм (УН2).

Для сыворотки крови лошадей разного возраста отмечено значительное изменение УН2. По сравнению с 2-х летними животными одного пола: у 3-х летних кобыл УН2 на 40% ниже, а у 3, 4, 5 и 10 летних на 60, 86, 84 и 60% выше; у 3-х и 4-х летних жеребцов он на 54 и 40% ниже, а у 5,6 и 10 летних на 25, 60, 65% выше.

Для сыворотки крови лошадей разного пола значительно отличается УН1 и значения ДПН в области 0,1-1 с. Поверхностное натяжение сыворотки крови при коротких временах существования поверхности на 20% выше для 3-х летних жеребцов, на 6% - для 5 летних кобыл по сравнению с животными противоположного пола. УН1 на 26% выше у 2 летних, на 56% - у 3 летних, в 2 раза - у 4 летних жеребцов по сравнению с кобылами.

ДПН модельных систем, состоящих из БСА (30-80 г/л), лецитина (1-4 мМ), хлорида натрия (120-160 мМ) определяется при коротких временах существования поверхности солевым и липидным составом смеси, а при больших – постепенной адсорбцией белков и липид-белковых комплексов из объёма на границу раздела фаз.

Таким образом, ДПН сыворотки крови зависит от физиологического состояния организма и определяется биохимическим составом сыворотки крови. Полученные данные могут быть использованы не только для моделирования природных супрамолекулярных систем на границе раздела фаз, но и для мониторинга за состоянием здоровья животных и ранней диагностики заболеваний.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОСЛОЕВ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО АМФИФИЛЬНОГО БИС-КРАУН-ЭФИРА

Е.Н. Зарудная¹, С.Ю. Зайцев¹, В.И. Максимов¹, Д. Мёбиус²

1. ФГОУ ВПО «Московская государственная академия ветеринарной
медицины и биотехнологии имени К.И. Скрябина», 109472 г. Москва, ул.

Академика Скрябина, 23

2. Макс-Планк-Институт биофизической химии, 37070 Гёттинген,
ФРГ, Ам Фассберг, 11

Супрамолекулярные системы, особенно агрегаты и комплексы в монослоях и пленках Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) на основе амфифильных фоточувствительных краун-эфиров являются уникальными моделями для исследования процессов молекулярного узнавания, взаимодействия и самоорганизации молекул, а также перспективными технологическими материалами.

Цель данной работы - разработка монослоев на основе фоточувствительного амфифильного бис-краун-эфира, обозначенного как оптический молекулярный сенсор ОМС-5 (рис. 1 а), и исследование их свойств как на границе раздела фаз вода-воздух и водные растворы биогенных аминов-воздух, так и перенесенными на твердые подложки.



Рис. 1. Структура ОМС-5 (а) и схема образования комплекса состава 1:1 (б) между ОМС-5 и спермидином

Обнаружено, что в смеси с липидами или жирными кислотами типа стеариновой (C18) ОМС-5 образует монослои на поверхности различных субфаз, в том числе и 1 мМ растворов биогенных аминов - спермина и спермидина. Спектральные изменения и изменения изотерм поверхностного давления и потенциала для ОМС-5 в смешанных монослоях, полученных на субфазе растворов спермина и спермидина, по сравнению с дистиллированной водой, объясняются взаимодействием ОМС-5 (в смешанном монослое) с аминами из водной субфазы (рис. 1 б).

Таким образом, использование ОМС-5 представляется перспективным для конструирования хемосенсорных наносистем, способных определять биогенные амины в растворах и биологических жидкостях человека и животных.

СИНТЕЗ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА НОВОГО ФОСФОРИЛСОДЕРЖАЩЕГО МАКРОЦИКЛИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА 1,5-БИС[2-(ДИОКСИФОСФИНИЛ)ФЕНОКСИ]-3-ОКСАПЕНТАНА С КАТИОНОМ МЕДИ

В.Е. Баулин^{1,3}, Д.В.Баулин¹, М. А. Кискин², И.С.Иванова^{1,2}, Е.Н.Пятова^{1,2},
А.Ю. Цивадзе¹

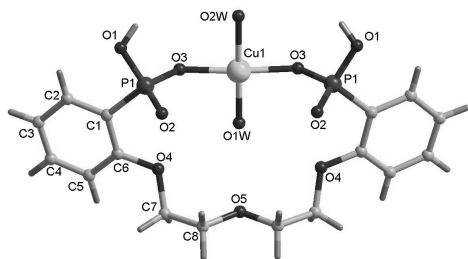
¹ Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

² Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва.

³ Учреждение Российской академии наук Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка

Известно, что краун-эфиры и их синтетически более доступные ациклические аналоги – поданды являются эффективными рецепторами для связывания катионов различных металлов и органических аминов. Однако, как правило, циклические краун-эфиры по комплексообразующей способности превосходят поданды. (сказывается положительный вклад энтропийного фактора). С другой стороны, использование фосфорилсодержащих фрагментов при дизайне органических комплексообразующих соединений является одним из подходов к получению эффективных рецепторов. В настоящей работе впервые синтезирован 16-членный макроциклический фосфорил-содержащий

металлоцикл, путем замыкания катионом Cu^{2+} ациклического поданда кислотного типа - 1,5-Бис[2-(диоксифосфинил)фенокси] - 3-оксапентана. В этом случае простой синтез циклического металлокомплекса на основе доступного ациклического соединения позволяет заменить обычно весьма непростую и трудоемкую процедуру синтеза макроциклического лиганда.



Выход макроциклического комплекса составляет 65-75%, состав и структура которого подтверждена элементным анализом, ИК-, ^1H , ЯМР ^{31}P спектрами и данными рентгеноструктурного анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов» и Гранта РФФИ № 09-03-12235

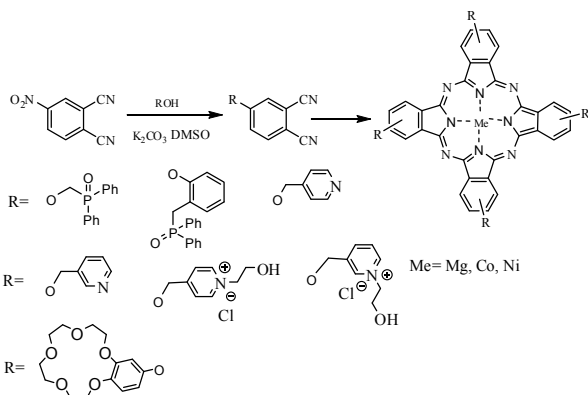
СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ НОВЫХ ТЕТРАЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ

В. Е. Баулин^{1,2}, И. П. Калашникова^{1,2}, М. Ю. Бурцев¹, А. Ю. Цивадзе¹.

¹УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ ИМ. А. Н. ФРУМКИНА РАН, Г. МОСКВА

²Учреждение Российской академии наук Институт физиологически активных веществ РАН, г. Черноголовка

Известно, что введение в молекулу фталоцианина периферических заместителей существенно влияет на их физико-химические характеристики и координационные возможности¹. С этой точки зрения несомненный интерес представляют фталоцианиновые соединения с дополнительными фрагментами, обладающими собственной комплексообразующей способностью по отношению к различным субстратам, которые могут быть использованы для



получения супрамолекулярных структур. В настоящем сообщении представлены данные по синтезу новых фталоцианиновых лигандов, содержащих фосфорильные, пиридиновые и бензо-15-краун-5 фрагменты, а также ряда металлокомплексов на их основе. Все полученные фталоцианинаты

металлов растворимы в органических растворителях, а фталоцианинаты металлов с фрагментами 3- и 4- (2-оксиэтил)пиридина хорошо растворимы в воде, что расширяет возможности их практического применения. Синтезированные комплексы охарактеризованы с помощью электронных спектров поглощения, строение доказано методами спектроскопии ¹H, ³¹P и MALDI-TOF масс-спектрометрии.

1.Цивадзе А.Ю. Супрамолекулярные металлокомплексные системы на основе краунзамещённых тетрапирролов // Успехи химии. -2004. -Т.73 (1). -С. 6-25. (15с.).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-03-01208а)

СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИЭДРОВ КОМПЛЕКСОВ d-ЭЛЕМЕНТОВ С O,N-СОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

Э.Л. Исаева¹, М.Х. Шамсутдинова¹, Т.В. Костырина², С.Л. Кузнецова²,
В.Т. Панюшкин², Н.Н. Буков²

1 – Чеченский государственный университет, г. Грозный, ул. Киевская, 33

*2 - Кубанский государственный университет, г. Краснодар,
ул. Ставропольская, 149*

Металлохелаты, имеющие координационный узел Mn_xO_y , занимают особое положение в координационной химии, так как являются хорошими моделями для изучения проблемы конкурентной координации благодаря специфическому действию их окружения на стереохимию координационных полиэдров, модификацию физических и химических свойств и роль в биологически важных объектах.

Природные аминокислоты с O,N-содержащими донорными группами являются классическим примером таких лигандов [1]. До сих пор исследование процессов их комплексообразования с различными металлами является одним из наиболее перспективных направлений бионеорганической химии. Оксикислоты, азолы, гетероатомные циклические соединения представляют самостоятельный интерес и входят в состав сложных биомолекул и биополимеров.

Разделение эффектов связывания металлов с O,N-содержащими лигандами на эффекты образования связей M-O и M-N с последующим определением геометрии образующихся комплексных соединений, требует изучения комплексообразования с лигандами, содержащими либо только кислородные, либо только азотсодержащие донорные группы. В качестве таких лигандов, представляющих как теоретический, так и практический интерес, помимо оксикислот и азолов, выступают ацетилацетонаты и тиосемикарбазоны.

В свою очередь изучение свойств и строения координационных соединений ионов металлов с органическими лигандами, содержащими различные донорные центры, явилось важным фактором развития новых подходов их физико-химического исследования. Помимо прямого рентгеноструктурного анализа (РСА) в последние годы широко используются методы спектрального (ЭПР, ЯМР, электронная и колебательная спектроскопия) определения геометрии, как координационного полиэдра, так и молекул комплексных соединений. Это особенно ценно в тех случаях, когда метод РСА использовать невозможно или затруднительно, а именно: растворы, стекло, высокомолекулярные соединения и прочее.

Литература

1. Панюшкин В.Т., Буков Н.Н., Болотин С.Н., Волынкин В.А. Координационная химия природных аминокислот. - РФФИ, М.: Изд-во ЛКИ, 2008, 240 с

СТРОЕНИЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ РЗЭ

Э.Л. Исаева¹, М.Х. Шамсутдинова¹, Т.В. Костырина², С.Л. Кузнецова²,
В.Т. Панюшкин², Н.Н. Буков²

1 – Чеченский государственный университет, г. Грозный, ул. Киевская, 33

*2 - Кубанский государственный университет, г. Краснодар,
ул. Ставропольская, 149*

Анализ многочисленных структурных данных для выделенных и изученных кристаллических структур металлокомплексов РЗЭ позволил нам сформулировать следующие основные особенности их строения:

1. Ионы РЗЭ в металлокомплексах связаны с донорными атомами лигандов преимущественно ионными связями. В тех случаях, когда данными физических методов исследования определялась доля ковалентной составляющей – оказывалось, что она не велика, и, не превышает, как правило, 10-20% от общего эффекта связывания. В большинстве же случаев она не превышает 1-5 %.

2. Ионы РЗЭ в металлокомплексах с кислородсодержащими полидентатными лигандами характеризуются большими (и переменными) значениями координационных чисел (КЧ). Значения КЧ, определяются соотношением ионных радиусов ионов РЗЭ и донорных атомов лиганда и укладываются в диапазон 6 - 14. (Причем, наиболее распространенным КЧ является 9). Это явилось решающим фактором возможности синтеза различных (координационно насыщенных, ненасыщенных, разнолигандных и т.д.) координационных соединений при наличии в реакционной среде лигандов различной природы и при различных условиях протекания реакций комплексообразования.

3. Донорные атомы кислорода полидентатных лигандов легко образуют мостиковые связи с ионами РЗЭ соседних молекул металлокомплексов, приводя к образованию димерных, тримерных и иных цепочных структур, способствующих выделению металлокомплексов РЗЭ в виде стекол и пленок, а не кристаллических структур. Это обусловлено тем, что из-за ионного характера донорно-акцепторной связи длины и углы связей в металлокомплексах РЗЭ нерегулярны и изменяются в широких пределах.

4. Способы упаковки молекул металлокомплексов РЗЭ в кристаллической структуре и упаковки хелатных циклов в комплексе существенно влияют на длины и углы связей, что и влечет за собой структурную «нежесткость» хелатных циклов в твердых соединениях (и отличие их значений от геометрии в растворах и/или газовой фазе). При этом КЧ центрального иона РЗЭ, во многих случаях может меняться и играть менее важную роль, чем требования упаковки (самоорганизации) хелатных циклов и молекул металлокомплексов в кристаллах.

Э.Л. Исаева¹, М.Х. Шамсутдинова¹, К.С. Пушкарева², Н.Н.Буков²

2 - Кубанский государственный университет, г. Краснодар,
ул. Ставропольская, 149

[illegible]

Как хорошо видно из приведенных рисунков формирование кристаллической структуры твердого комплекса происходит за счет «шахматной» упаковки двух независимых молекул комплекса, отличающихся только положением периферийных групп молекулы и строго совпадающих в области координационного полиэдра ионов меди (II)

2. Апенышева Т.Е., Буков Н.Н., Скляр А.А., Болотин С.Н., Пушкарева К.С. // Координационная химия. 2006. Т.32. №5. С. 350-353.
3. Панюшкин В.Т., Апенышева Т.Е., Сергенько В.С., Сокол В.И., Пушкарева К.С., Болотин С.Н., Колоколов Ф.А., Громачевская Е.В., Бородавко А.А., Косулина Т.П. // Координационная химия. 2007. Т.33. №9. С.686-691.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ НОВЫХ ТЕТРАЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ

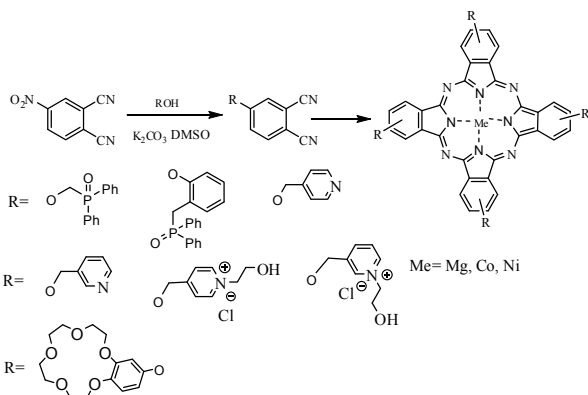
В. Е. Баулин^{1,2}, И. П. Калашникова^{1,2}, М. Ю. Бурцев¹, А. Ю. Цивадзе¹.

¹УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ ИМ. А. Н. ФРУМКИНА РАН, Г. МОСКВА

²Учреждение Российской академии наук Институт физиологически активных веществ РАН, г. Черноголовка

Известно, что введение в молекулу фталоцианина периферических заместителей существенно влияет на их физико-химические характеристики и координационные возможности¹. С этой точки зрения несомненный интерес представляют фталоцианиновые соединения с дополнительными фрагментами, обладающими собственной комплексообразующей способностью по отношению к различным субстратам, которые могут быть использованы для

получения супрамолекулярных структур. В настоящем сообщении представлены данные по синтезу новых фталоцианиновых лигандов, содержащих фосфорильные, пиридиновые и бензо-15-краун-5 фрагменты, а также ряда металлокомплексов на их основе. Все полученные фталоцианинаты



металлов растворимы в органических растворителях, а фталоцианинаты металлов с фрагментами 3- и 4- (2-оксиэтил)пиридина хорошо растворимы в воде, что расширяет возможности их практического применения. Синтезированные комплексы охарактеризованы с помощью электронных спектров поглощения, строение доказано методами спектроскопии ¹H, ³¹P и MALDI-TOF масс-спектрометрии.

1.Цивадзе А.Ю. Супрамолекулярные металлокомплексные системы на основе краунзамещённых тетрапирролов // Успехи химии. -2004. -Т.73 (1). -С. 6-25. (15с.).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-03-01208а)

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И МАТЕРИАЛА МАТРИЦЫ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ 1,5-БИС [2-(ГИДРОКСИЭТОКСИФОСФОРИЛ)ФЕНОКСИ]-3-ОКСАПЕНТАНА*

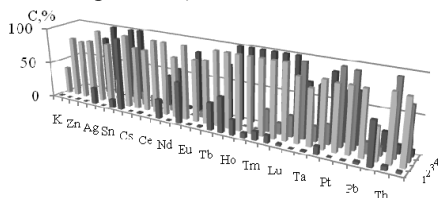
В.Е. Баулин^{1,2}, Е.О. Назаров¹, А.М. Сафиулина^{1,3}, Э.Г. Раков³, А.Ю. Цивадзе¹

¹ Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва

² Учреждение Российской академии наук Институт физиологически активных веществ РАН, г.Черноголовка

³ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Одним из перспективных направлений практического использования результатов научных разработок в области супрамолекулярных металлокомплексных систем является разработка сорбционных материалов, которые используются при мониторинге окружающей среды. Ранее было показано, что фосфорилсодержащие поданды производные дифосфоновых кислот являются перспективными компонентами импрегнированных сорбентов для концентрирования, разделения и выделения актиноидных элементов. В настоящей работе получен и исследован ряд сорбентов на основе 1,5-Бис[о-(гидроксиэтоксифосфорил)-фенокси]-3-оксапентана (L) с добавлением ионных жидкостей (нитрат метилтриоктиламмония и бис(трифлилимид) 1.3-метилбутилимидазолия). В качестве материалов матрицы исследовались макропористый сополимер стирола с дивинилбензолом, углеродные нанотрубки «Таунит» и функционализированные углеродные нановолокна, содержащие карбоксильные группы. Сорбционные характеристики полученных материалов по отношению к K, Cu, Zn, Zr, Ag, Cd, Sn, Sb, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Pt, Au, Pb, Bi, Th, U исследовались в статическом режиме, концентрацию определяемых элементов в исходных и равновесных водных растворах определяли методом масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно связанной плазме (ICP-MS) с использованием масс-спектрометра PlasmaQuad (VG Elemental, Великобритания).



* Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов» и Гранта РФФИ № 09-03-12235

PYRIDINILPYRROLIDINIL[60]FULLERENES - (5,10,15,20-TETRAPHENYLPORPHYRINATO)CHLOROINDIUM(III) DIADES FOR SOLAR ENERGY CONVERSION. FORMATION AND STABILITY

T. N. Lomova¹, M. E. Malov², M. V. Klyuev², and P. A. Troshin³

¹*Institute of the Solution Chemistry of Russian Academy of Sciences*

²*Ivanovo State University tnl@isc-ras.ru*

³*Institute of Problems of Chemical Physics of RAS, Chernogolovka*

The additional coordination of molecules and anions to metalloporphyrins is the simplest example of the formation of supramolecules. The majority of studies undertaken in this direction in recent years [1] were made on organized or chaotically built layers of complexes. Studies of solid fullerene-porphyrin/phthalocyanine systems allow characteristics of the photoinduced electron transfer and optical spectra. They, however, give no knowledge about the interactions and the stability of these supramolecules. The determination of these characteristics in solutions indicates paths for the optimization of fullerene-porphyrin architectures and opens up the possibility of the intentional search for substances for practical applications.

The equilibrium constants, thermodynamics, mechanism, and spectral manifestations of step reactions between (5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)(chloro)-indium(III) ((Cl)InTPP) and pyridine, 2'-(4-pyridil)-1'-methyl-pyrrolidinil[60]-fullerene (PyF) and 2'-(4-pyridil)-5'-(2-pyridil)-1'-(3-pyridil)-methyl-pyrrolidinil-[60]fullerene (Py₃F) in chloroform were studied using spectrophotometric titration and physicochemical analysis of intermediate forms. Quantum-chemical calculations of supramolecular complexes were performed by the PM3 method with complete geometry optimization.

The step coordination of two PyF molecules ($K_1 = 6.9 \cdot 10^4$, $K_2 = 9.3 \cdot 10^3$ l/mol at 298 K) with the formation of (Cl)(PyF)InTPP and (Cl)(PyF)₂InTPP, and the joining of three PyF molecules on complex periphery to produce (Cl)(PyF)₃InTPP · 3(PyF) ($K_3 = 2.3 \cdot 10^3$ l³/mol³) were observed at the first, second, and third steps. The third reaction stage most likely corresponds to $\pi - \pi$ complex formation equilibrium between the aromatic complex and PyF with a 1:3 stoichiometry. The step coordination of four and eight molecules Py₃F with $K_1 = 2.6 \cdot 10^5$ моль⁻⁴ and $K_2 = 6.1 \cdot 10^3$ моль⁻⁸ with the formation of complexes on two coordinating N atoms and the joining of eight Py₃F molecules on complex periphery were observed at the first and second steps.

Prospects for the use of the PyF/Py₃F - metalloporphyrin complex as a photovoltaic material are considered.

Acknowledgements: This work was partially supported by Russian Foundation for Fundamental Research (grant no. 09-03-97556), the N. 7 Program of Fundamental Research of Russian Academy of Science, and by Analytical Program RNP № 2.2.1.1/2820.

References:

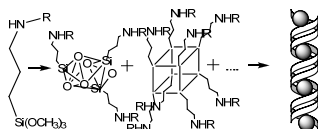
[1]. Loi M. A., Denk P., Hoppe H., Neugebauer H., Winder C., Meissner D., Brabec C., Sariciftci N. S., Gouloumis A., Vazquez p., Torres Tomas. *J. Mater. Chem. Rev.*, 2003, 13, 700.

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИЛЕСЕКВИОКСАНОВ ДЛЯ СВЯЗЫВАНИЯ БИОПОЛИМЕРОВ

Горбачук В.В., Мелёшина М.В., Якимова Л.С., Мостовая О.А., Стойков И.И.

*Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский государственный университет, ул. Кремлёвская 18, 420008, Казань, Российская Федерация;
факс: +7 8432 31 5416; e-mail: leongard87@mail.ru*

Адресная доставка лекарственных средств позволяет многократно усилить эффективность и безопасность терапевтического лечения. Молекулярное распознавание поверхности биополимеров открывает широкие перспективы для достижения этой цели. Силсесквиоксаны являются привлекательным объектом для использования их в качестве наночастиц-переносчиков при решении данной задачи. Пористые наноразмерные структуры с развитой поверхностью могут быть получены синтезом коллоидных частиц непосредственно из соответствующих триалкоксиорганосилолов. Модификация последних полифункциональными группами используется для создания биомиметических систем, способных к распознаванию поверхности биополимеров.



В качестве прекурсоров для синтеза целевых наночастиц были выбраны производные 3-аминопропилтриметоксисилана, содержащие аминные, амидные, мочевиные и аминфосфонатные фрагменты, которые были конденсированы в водно-органических средах в присутствии различных катализаторов.

Свойства и структура полученных систем изучены методами совмещённой термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии, методом динамического светорассеяния, ИК-, УФ-спектроскопии и масс-спектрометрии.

¹ Работа выполнена при поддержке программы совместных грантов РФФИ (10-03-92661-ННФ_а) и гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (МК-6390.2010.3).

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И МАТЕРИАЛА МАТРИЦЫ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ 1,5-БИС [2-(ГИДРОКСИЭТОКСИФОСФОРИЛ)ФЕНОКСИ]-3-ОКСАПЕНТАНА*

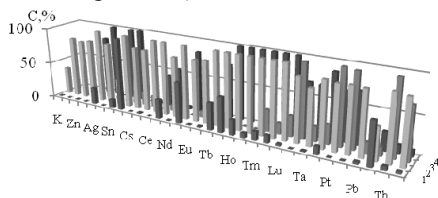
В.Е. Баулин^{1,2}, Е.О. Назаров¹, А.М. Сафиулина^{1,3}, Э.Г. Раков³, А.Ю. Цивадзе¹

¹ Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва

² Учреждение Российской академии наук Институт физиологически активных веществ РАН, г.Черноголовка

³ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Одним из перспективных направлений практического использования результатов научных разработок в области супрамолекулярных металлокомплексных систем является разработка сорбционных материалов, которые используются при мониторинге окружающей среды. Ранее было показано, что фосфорилсодержащие поданды производные дифосфоновых кислот являются перспективными компонентами импрегнированных сорбентов для концентрирования, разделения и выделения актиноидных элементов. В настоящей работе получен и исследован ряд сорбентов на основе 1,5-Бис[о-(гидроксиэтоксифосфорил)-фенокси]-3-оксапентана (L) с добавлением ионных жидкостей (нитрат метилтриоктиламмония и бис(трифлилимид) 1.3-метилбутилимидазолия). В качестве материалов матрицы исследовались макропористый сополимер стирола с дивинилбензолом, углеродные нанотрубки «Таунит» и функционализированные углеродные нановолокна, содержащие карбоксильные группы. Сорбционные характеристики полученных материалов по отношению к K, Cu, Zn, Zr, Ag, Cd, Sn, Sb, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Pt, Au, Pb, Bi, Th, U исследовались в статическом режиме, концентрацию определяемых элементов в исходных и равновесных водных растворах определяли методом масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно связанной плазме (ICP-MS) с использованием масс-спектрометра PlasmaQuad (VG Elemental, Великобритания).



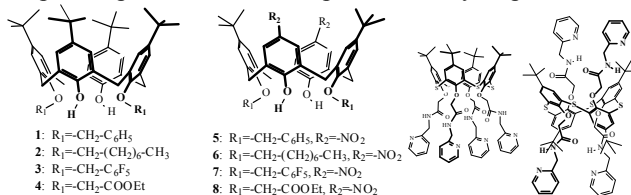
* Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов» и Гранта РФФИ № 09-03-12235

МОЛЕКУЛЯРНОЕ РАСПОЗНАВАНИЕ ДИКАРБОНОВЫХ, α -ГИДРОКСИ- И АМИНОКИСЛОТ ИСКУССТВЕННЫМИ РЕЦЕПТОРАМИ НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ КАЛИКС[4]АРЕНОВ

М.Н. Агафонова, П.Л. Падня, И.И. Стойков, И.С. Антипин, А.И. Коновалов

*Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский государственный университет, 420008, Казань, ул. Кремлёвская, 18,
email: homkinn@yandex.ru*

Каликс[4]арены являются перспективной молекулярной платформой как для получения синтетических рецепторных молекул, так и для создания эффективных транспортных систем для различных субстратов.



Целью настоящей работы являлось изучение возможности использования серии ди- и тетразамещенных по нижнему ободу (тиа)каликс[4]аренов в качестве переносчиков для ряда биологически значимых дикарбонowych, α -гидрокси- и аминокислот. Для оценки эффективности взаимодействия синтезированных макроциклов с выбранными субстратами были установлены значения коэффициентов усиления потока кислот. Методом мембранной экстракции было показано, что при варьировании таких характеристик каликс[4]аренов как размер макроцикла и природа заместителей можно получать эффективные и селективные рецепторные структуры для транспорта заданных молекул. Кроме того, для исследования закономерностей взаимодействия синтетических рецепторных молекул и ряда дикарбонowych и α -гидроксикислот был использован спектрофотометрический метод. Проведенные исследования показали способность полученных синтетических структур осуществлять молекулярное распознавание некоторых дикарбонowych и α -гидроксикислот. Охарактеризована степень эффективности и селективности комплексообразующей способности исследуемых соединений.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (№ п1107), РФФИ (10-03-90409-Укр_a), программы грантов Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - докторов наук (МД-2747.2010.3).

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИРОДНЫХ АМИНОКИСЛОТ

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

*Кубанский государственный университет
Россия, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149,
e-mail: panyushkin@chem.kubsu.ru*

Строение α -аминокислот (АК) обуславливает возможность образования различных форм комплексных соединений (КС) с ионами металлов [1].

В докладе рассматриваются: кислотно-основные, таутомерные и конформационные равновесия в растворах аминокислот, влияние внутримолекулярной водородной связи (ВВС) на равновесие в растворе и молекулярный дизайн координационных соединений (КС) металлов в растворе и в твердом виде в зависимости от строения АК.

При изучении КС в растворе нами, в частности, применялись методики ЭПР и ЯМР с обработкой формы линии спектра методом спиновой матрицы плотности (МСМП). Как оказалось, форма линии спектра ЭПР зависит от параметров спин-гамильтониана (g_k , A_k), релаксационных параметров (α , β , γ и т.д.), кинетических (время жизни τ), а также от мольных долей r_k различных состояний парамагнитных частиц, которые определяются из выражений для констант устойчивости КС и выражения материального баланса. Определены кинетические, термодинамические и структурные параметры КС с АК [2].

С помощью динамического ЯМР (ДЯМР) получена информация о структуре молекул, участвующих в химическом обмене и значения констант скоростей изучаемых процессов. При использовании МСМП показано, что степень информативности ЯМР спектра и операции, необходимые для его обработки, в значительной степени определяются его видом: нахождение значений наблюдаемых химических сдвигов (х.с.) и констант спин-спинового взаимодействия (ССВ) отдельных групп ядер возможно, если спиновая система имеет спектр первого ($\Delta\nu \gg J$), где $\Delta\nu$ - расстояние между сигналами группы ядер, J – их константа ССВ, или псевдопервого порядка. Анализ на основе х.с. можно проводить и для более сложных систем, если изменения, происходящие в диамагнитной системе, сводятся к равномерному смещению сигналов в спектре и для проведения дополнительных расчетов не требуется определение индивидуальных х.с. всех ядер.

Литература

1. Порай-Кошиц М.А., Асланов Л.А., Корытный Е.Ф. // Кристаллохимия. 1976. №11. С. 5.
2. Панюшкин В.Т., Буков Н.Н., Болотин С.Н., Волюнкин В.А. Координационная химия природных аминокислот. – М.: Издательство ЛКИ, 2008. – 240 с.

ДИЗАЙН КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КОМЕНОВОЙ КИСЛОТЫ¹³

А.Н. Пирогова, Т.В. Костырина, С.Л. Кузнецова, А.Я. Шурыгин, Н.Н. Буков

*Кубанский государственный университет,
Россия, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149*

Коменовая (5-гидрокси-4-оксо-4Н-пиран-2-карбоновая) кислота, получаемая ферментацией глюконобактеров, входит в состав антибактериального лекарственного препарата «Бализ», который показал высокую эффективность и нашел применение в медицинской практике. Высокая реакционная способность, большой синтетический потенциал, а также возможность практического использования в качестве биологически активного препарата позволяет использовать коменовую кислоту как лиганд при синтезе координационных соединений с ионами металлов.

Характер взаимодействия ионов металлов с коеновой кислотой может существенным образом зависеть от pH среды, что, в свою очередь, обусловлено зависимостью от pH среды концентрации различно протонированных форм коеновой кислоты. Хотя каждая такая форма способна к координации с металлом, различное их соотношение позволяет предполагать и различное строение образующихся комплексов.

Хелатообразование, как правило, протекает при выполнении одного из ниже перечисленных условий:

1. соответствие радиуса иона металла размерам, требуемым для замыкания хелатного кольца (0,55–0,75 Å);
2. pH среды $\geq$ pK₁ лиганда (коеновой кислоты);
3. возможность связывания иона H⁺ в малодиссоциируемое соединение (например, H₂O, CO₂ и т.д.).

Первому условию наиболее полно удовлетворяют ионы d-металлов, так как они имеют оптимальный ионный радиус и пространственное расположение d-орбиталей, позволяющее образовать пяти- и шестичленные хелатные циклы с атомами кислорода карбоксильной, окси- и кетогрупп. Ионы щелочных металлов имеют несколько больший ионный радиус и могут замыкать хелатное кольцо, как и ионы РЗЭ, путем образования преимущественно ионных связей. В частности, способность лития к комплексообразованию с карбоксильной и карбонильной группами обусловлена совместным взаимодействием π - и n -орбиталей лиганда с p -орбиталями Li⁺ и кулоновскими взаимодействиями отрицательного заряда кислорода с положительным зарядом катиона, вносящими основной вклад в энергию взаимодействия.

¹³ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 09-03-00595-а)

КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ В ПРИРОДЕ

Прокофьев В. Ю.¹, Селектор С. Л.²

¹ – ИГЕМ РАН, Москва, Россия, vpr@igem.ru;

² – ИФХЭ РАН имени Фрумкина, Москва, Россия

В литературе неоднократно высказывались идеи о переносе рудного вещества в коллоидной форме в широком диапазоне физико-химических условий, при которых могут в природе существовать коллоидные системы. Принято считать, что даже в присутствии стабилизаторов (сернистые соединения, хлориды щелочных металлов, органические соединения и др.) неравновесные и энергетически неустойчивые коллоидные растворы существуют недолго. Поэтому во флюидных включениях, как правило, ищут только признаки существования таких растворов и продукты их распада. Однако достоверных данных о времени «жизни» коллоидных растворов во флюидных включениях нет и любые временные оценки существования таких систем важны для понимания их роли в природных процессах.

Флюидные включения в аморфных минералах встречаются крайне редко. Однако в халцедоне из прожилков в базальтах триасового возраста (более 200 млн. лет) района месторождения оптического исландского шпата Гончак (Нижняя Тунгуска) обнаружены уникальные включения реликтов коллоидной среды – полости размером 30÷100 мкм, заполненные жидкостью, в которой находится усадочный газовый пузырек. Изучение внутренней поверхности полостей в агрегате халцедона с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM5300 показало, что изнутри они выполнены в основном аморфным кремнеземом. На стенках вакуолей обнаружены следы Cl, Fe, Ca, Na, K и S, оставшихся после испарения жидкости, заполнявшей их.

С помощью флуоресцентной микроскопии было установлено, что стенки вакуолей покрыты очень тонкими пленками (это могут быть карбонаты, органика либо соединения серы). Микротермометрические измерения выявили, что поведение растворов в вакуолях при фазовых переходах характерно для вязких сред, в том числе коллоидных систем, частицы которых препятствуют слиянию мелких пузырьков газа. В эксперименте с боковым освещением флюидного включения лучом лазера под микроскопом наблюдалось рассеяние света лазерного луча во всем объеме раствора включения. Только газовый пузырек, поглощающий луч, отбрасывал тень с резкими границами. Обнаруженный эффект Тиндаля является отличительным признаком коллоидных растворов. Таким образом, можно считать доказанным, что изученные флюидные включения содержат золь кремниевой кислоты. Наибольший интерес представляет факт сохранения коллоидных растворов в вакуолях включений в течение около 200 млн. лет без коагуляции. Это может иметь принципиальное значение для понимания роли и поведения коллоидных растворов в геологических процессах

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-05-00697-а)

ЛЕНГМЮРОВСКИЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА

Русанова Т.Ю., Глуховской Е.Г., Самсонова М.С.,
Шелихова Е.А., Маркин А.В., Штыков С.Н.

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

Хитозан представляет собой полимер природного происхождения, получаемый деацетилированием хитина. Спектр применения хитозана очень широк – от медицины и пищевой промышленности до применения пленок на его основе в качестве чувствительных слоев химических сенсоров. В последнем случае можно ожидать, что с уменьшением толщины пленки возрастет чувствительность определения. Поэтому целью данной работы явилась оценка возможности получения наноразмерных пленок хитозана по технологии Ленгмюра-Блоджетт. Однако хитозан не обладает дифильным характером и не растворим в летучих органических растворителях. Поэтому в качестве растворителя для впрыскивания хитозана на поверхность жидкой субфазы использовали смесь 1% уксусной кислоты и этанола в соотношении 1:1 (об.). Для получения нерастворимого монослоя хитозана в качестве субфазы использовали слабощелочные растворы.

Исследовали поведение монослоя в зависимости от объема раствора, впрыскиваемого на поверхность, и от pH субфазы. Показано, что при внесении больших объемов рабочего раствора изотермы смещаются в сторону меньших площадей, приходящихся на мономерное звено (A_0), что может объясняться либо частичным растворением хитозана, либо образованием агрегатов. В ряду исследованных pH субфазы 10,5; 9,5; 7,0 величина A_0 также снижалась, что, вероятно, связано с увеличивающимся растворением хитозана в водной субфазе.

Монослои хитозана, сформированные на поверхности жидкой субфазы, переносили на поверхность кремниевых пластин методом Ленгмюра-Шеффера при постоянном поверхностном давлении $\pi = 10$ мН/м. Полученные мультислойные пленки исследовали методами Оже-спектроскопии, вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) и эллипсометрии. Определены составы верхних слоев пленок и проведено профилирование по глубине. Исследования показали наличие углерода, кислорода и азота, процентное содержание которых близко к таковому для хитозана. Профилирование по глубине позволило зарегистрировать хорошо различимую границу пленка–подложка. Однако, мономолекулярная природа переносимого слоя маловероятна, о чем свидетельствуют завышенные значения коэффициента переноса, а также результаты измерений толщины пленки методами ВИМС и эллипсометрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 08–03–00725.

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИРОДНЫХ АМИНОКИСЛОТ

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

*Кубанский государственный университет
Россия, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149,
e-mail: panyushkin@chem.kubsu.ru*

Строение α -аминокислот (АК) обуславливает возможность образования различных форм комплексных соединений (КС) с ионами металлов [1].

В докладе рассматриваются: кислотно-основные, таутомерные и конформационные равновесия в растворах аминокислот, влияние внутримолекулярной водородной связи (ВВС) на равновесие в растворе и молекулярный дизайн координационных соединений (КС) металлов в растворе и в твердом виде в зависимости от строения АК.

При изучении КС в растворе нами, в частности, применялись методики ЭПР и ЯМР с обработкой формы линии спектра методом спиновой матрицы плотности (МСМП). Как оказалось, форма линии спектра ЭПР зависит от параметров спин-гамильтониана (g_k , A_k), релаксационных параметров (α , β , γ и т.д.), кинетических (время жизни τ), а также от мольных долей r_k различных состояний парамагнитных частиц, которые определяются из выражений для констант устойчивости КС и выражения материального баланса. Определены кинетические, термодинамические и структурные параметры КС с АК [2].

С помощью динамического ЯМР (ДЯМР) получена информация о структуре молекул, участвующих в химическом обмене и значения констант скоростей изучаемых процессов. При использовании МСМП показано, что степень информативности ЯМР спектра и операции, необходимые для его обработки, в значительной степени определяются его видом: нахождение значений наблюдаемых химических сдвигов (х.с.) и констант спин-спинового взаимодействия (ССВ) отдельных групп ядер возможно, если спиновая система имеет спектр первого ($\Delta\nu \gg J$), где $\Delta\nu$ - расстояние между сигналами группы ядер, J – их константа ССВ, или псевдопервого порядка. Анализ на основе х.с. можно проводить и для более сложных систем, если изменения, происходящие в диамагнитной системе, сводятся к равномерному смещению сигналов в спектре и для проведения дополнительных расчетов не требуется определение индивидуальных х.с. всех ядер.

Литература

3. Порай-Кошиц М.А., Асланов Л.А., Корытный Е.Ф. // Кристаллохимия. 1976. №11. С. 5.
4. Панюшкин В.Т., Буков Н.Н., Болотин С.Н., Волюнкин В.А. Координационная химия природных аминокислот. – М.: Издательство ЛКИ, 2008. – 240 с.

ПРИМЕНЕНИЕ ПСЕВДОПОЛИМОРФНЫХ ПЕРЕХОДОВ ПРОИЗВОДНОГО ТИАКАЛИКС[4]АРЕНА ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО РАСПОЗНАВАНИЯ ПАРОВ БЕНЗОЛА В СМЕСЯХ¹⁴

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

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

В настоящее время актуальной является задача создания сенсоров эффективного детектирования индивидуальных соединений и распознавания сложных смесей различных веществ. Супрамолекулярные соединения, в частности каликсарены, привлекательны в качестве рецепторов не только благодаря возможности образовывать соединения включения с нейтральными молекулами, но и благодаря наличию псевдополиморфных переходов при образовании и разложении клатратов.

В настоящем исследовании для распознавания компонентов в смесях предлагается использовать новый принцип, используя особую форму изотермы сорбции, наблюдающуюся только для одного целевого компонента.

В качестве объекта исследования был выбран трет-бутилтиакаликс[4]арен, тетразамещенный по нижнему ободу (этоксикарбонил)метоксильными группами.

Было обнаружено, что, низкая термодинамическая активность ступенчатого образования клатрата каликсарена с бензолом, установленная статическим методом парофазного газохроматографического анализа, и низкая термостабильность клатратов данного каликсарена с рядом изученных «гостей», установленная методом совмещенного ТГ/ДСК/МС анализа, позволяют создать селективный сенсор на пары бензола в образце.

С помощью пьезоэлектрических сенсоров на основе кварцевых микровесов было показано, что сенсорный отклик на пары бензола имеет ступенчатую форму, в отличие от сенсорных откликов на пары других изученных соединений из ряда ароматических соединений, алканов, алифатических спиртов, нитрилов, различных хлорпроизводных и др. Причем, ступенчатая форма отклика бензола сохраняется и в присутствии 0-25 об.% примеси любого из изученных «гостей».

¹⁴ Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 08-03-01107-а и BRHE (REC-007)

ФОСФОРИЛСОДЕРЖАЩИЕ 1,8-НАФТИРИДИНЫ – НОВЫЕ ЭФФЕКТИВНЫЕ ЛИГАНДЫ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИИ ЛАНТАНИДОВ(III)¹⁵

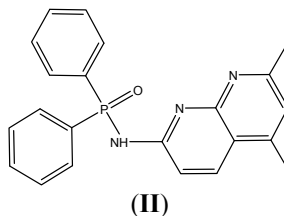
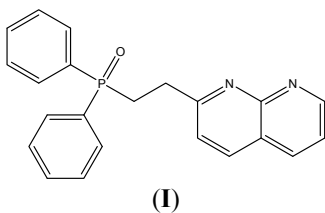
А.М. Сафиулина^{1,2}, О.А. Синегрибова¹, А.Г. Матвеева³, Е.И. Горюнов³,
Э.Е. Нифантьев³, И.Г. Тананаев¹

¹Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119991, Москва, Ленинский просп., д. 31, корп. 4; e-mail: alfiya_safiulina@mail.ru

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

³Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

Установлено, что гибридные фосфоразотсодержащие лиганды 2-[2-(дифенилфосфорил)этил]-1,8-нафтиридин (**I**) и 2-(дифенилфосфориламидо)-5,7-диметил-1,8-нафтиридин (**II**) способны экстрагировать лантаниды цериевой и иттриевой подгрупп [лантан(III), неодим(III), гольмий(III) и иттербий(III)] из карбонатных сред.



Показано, что для всех изученных металлов максимальные коэффициенты распределения достигаются в случае (**II**). При этом оба лиганда экстрагируют лантаниды цериевой подгруппы [La(III) и Nd(III)], значительно лучше, чем иттриевой – Ho(III) и Yb(III). Предложен возможный механизм экстракции. На основании сопоставления с литературными данными сделан вывод, что в образующихся комплексах с лантанидами реализуется тридентатная ONN-координация лигандов с участием кислорода фосфорильной группы и обоих азотов нафтиридинового ядра. На примере неодима(III) были найдены условия, при использовании которых удастся осуществлять практически полную рекстракцию лантанидов из насыщенной органической фазы.

¹⁵ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых МК-3658.2009.3 и Программы № 7 фундаментальных исследований Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов».

МИЦЕЛЛЯРНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ U(VI) В СМЕСИ АЛИФАТИЧЕСКОГО РАЗБАВИТЕЛЯ И ТРИТОНА X-100 ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ СРЕД

А.М. Сафиулина^{1,2}, О.А. Синегрибова¹, И.Г. Тананаев¹

¹Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва

В настоящей работе были проведены исследования по возможности коллоидообразования в системах с U(VI). Для этого проводили смешения алифатического разбавителя (октан) тритон X-100, и раствора сульфата уранила с целью создания методики концентрирования актинидов, на примере уранила, в радиоаналитических целях.

Была проверена возможность мицеллярного концентрирования иона уранила обратными мицеллами неионного оксиэтилированного нонилфенала с оксиэтильными группами. Показана принципиальная возможность концентрирования урана в органической фазе.

Оптимальная концентрация ПАВ, обеспечивающая эффективное разделение водной и мицеллярной фаз, составила 0,04 моль/л.

Наиболее пригодными для концентрирования урана является мицеллярный раствор типа «вода в масле». Извлечение урана из водной фазы в органическую может происходить, вероятнее всего, за счёт высокой растворимости металла во внутримицеллярной жидкости (табл. 1).

Таблица 1. Мицеллярное концентрирование U(VI) на стадии экстракции

C_U , г/л	Объём исходной водной фазы, мл	Объём фазы октан-тритон X100, мл	Отношение объёмов	D_U	Степень извлечения, %
0,1	10	2	5	11,9	72
0,8	10	2	5	9,2	63
1,3	10	2	5	6,4	56

Суммарное концентрирование в исследованных системах составило ~ 160 и 120. Таким образом, с использованием мицеллярных растворов оксиэтилированных ПАВ удастся получить достаточно высокие результаты по концентрированию.

Таким образом, показана возможность альтернативного способа извлечения металлов, заключающийся в создании в растворе прямых эмульсионных систем, содержащих в своём составе целевой компонент (металл), с последующим извлечением эмульсии в небольшой объём органического разбавителя.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОЛИМЕР-ФЕРМЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

Д.О. Соловьева¹, С.Ю. Зайцев¹, Е.В. Тульская¹, Ю.Г. Штырлин²

1. *ФГОУ ВПО «Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии им. К.И. Скрябина»*

2. *ГОУ ВПО «Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина», 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18*

Исследования биокаталитических систем на основе липаз являются важными и актуальными как по фундаментальной, так и по прикладной направленности. Липазы – это сериновые гидролазы, катализирующие ряд ключевых биохимических реакций на границе раздела фаз: гидролиз, этерификация, трансэтерификация, алкоголиз, ацидолиз. Липазы применяются в пищевой, фармакологической, агрохимической, кожевенной промышленности, производстве моющих средств и др.

Целью данной работы является исследование зависимости изменения каталитической активности липазы из поджелудочной железы свиньи от полиэлектролитного окружения.

Активность липазы из поджелудочной железы свиньи в присутствии ПСС при соотношениях 1:10 и 1:100 была выше контроля на 17 и 15 %, что может быть связано с увеличением микрогетерогенности системы в результате взаимодействия липазы с полиэлектролитом. Использование смеси липаза: ПСС 1:1 приводит к значительной инактивации липазы (до 23%), поскольку недостаточно ПСС для образования микрогетерогенности системы. В присутствии ПАМА даже «наивысшая» активность панкреатической липазы при соотношении липаза:полиэлектролит равном 1:10 оказалась ниже контроля на 6 %. По-видимому, отрицательно заряженная при нейтральных значениях pH липаза в процессе комплексообразования оказывается расположенной внутри глобулы положительно заряженного полимера и становится менее доступной для субстрата. Это подтверждается тем, что при увеличении содержания ПАМА в смеси до 1:100 происходит значительное уменьшение активности липазы на 56 %. При исследовании смеси липаза:ПЭ-240 в ряду измерений 5:1, 1:1, 1:5, 1:10 наблюдалось значительное понижение активности фермента. В соотношении 1:5 активность липазы понизилась по отношению к контролю на 12%. Наибольшая активность фермента наблюдалась при соотношении липаза:ПЭ-240 равном 5:1 и составила величину на 11,5% превышающую контроль.

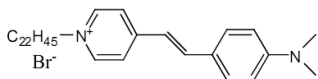
Таким образом, активность липазы прежде всего зависит от заряда полиэлектролита и от концентрации его относительно фермента. Наилучшими являются системы с ПСС 1:10 и 1:100, а также системы с ПЭ-240 5:1 и 1:1.

ФРАКТАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОНОСЛОЕВ ЦИАНИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ

С.Л. Селектор, В.М. Сухов, В.В. Арсланов, В.М. Рудой

ИФХЭ РАН, 119991, Москва, Ленинский пр., 31 к. 4

Как известно [1], алкилированные производные цианиновых красителей способны формировать стабильные монослои Ленгмюра и пленки Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ), однако склонность этих систем к агрегации, обуславливающей микрогетерогенность таких пленок, ограничивает их применение в молекулярной оптике и оптоэлектронике.



В данной работе структурные особенности ультратонких пленок дифильного цианинового красителя изучались методом фрактальной геометрии.

Монослои 4-[4-(диметиламино)стирил]-1-докоцилпиримидин бромиды формировали на поверхности воды из 0.5 мМ раствора красителя в хлороформе при скорости сжатия 15 см²/мин. Перенос монослоя на кварцевые пластинки осуществляли вертикальным методом со скоростью 20 мм/мин. Полученные однослойные ПЛБ изучали с помощью флуоресцентного микроскопа BX51WI (Olympus), оснащенного ртутной лампой и камерой Color View II CCD. На полученных флуоресцентных микрофотографиях на более светлом поле (отвечает равномерно распределенным флуоресцирующим молекулам красителя) видны темные неоднородные домены, образованные молекулами, которые лишь поглощают падающее излучение, но не переизлучают его. При этом поверхностная плотность доменов существенно возрастает после прохождения плато на изотерме сжатия монослоя. Наблюдаемые эффекты обусловлены ростом степени агрегации молекул красителя при сжатии монослоя и последующим «срастанием» агрегатов из вертикально ориентированных молекул с образованием нефлуоресцирующих доменов.

Полученные флуоресцентные микроизображения монослоев исследовали методами фрактальной геометрии [1, 2], которые позволяют раскрыть многообразие свойств изучаемых объектов, включая их самоподобие и самоаффинность. Фрактальные объекты выглядят подобно на всех масштабах их рассмотрения. В отличие от объектов традиционной евклидовой геометрии, фрактальные объекты обладают нецелой размерностью D_f (в нашем случае $2 < D_f < 3$), а распределение характеризующего объект свойства масштабируется по степенному закону с показателем Херста $H = 3 - D_f$ ($0 < H < 1$). Фрактальную размерность D_f определяли методом спектральной плотности. Суть этого метода заключается в том, что общая дисперсия изображения разбивается на вклады, возникающие из его разбиения с различными масштабами длины. Результирующий энергетический спектр представляет собой набор величин дисперсии, отвечающих соответствующим этим длинам различным частотам. Применительно к нашей системе процедура заключалась в следующем.

Сначала для инвертированного оцифрованного полутонowego изображения находили коэффициенты фурье-преобразования и возведением их в квадрат вычисляли спектральную плотность; затем через тангенс угла наклона (β) прямолинейного участка графика спектральной плотности от частоты (ω) в билогарифмических координатах рассчитывали значение $D_f = (8 + \beta)/2$ [3, 4].

Из данных, приведенных в таблице (левый столбец), видно, что значения D_f , вычисленные для различных участков изображения монослоя, достаточно близки и свидетельствуют о том, что формирующиеся домены красителя являются фрактальными объектами. Кроме того, установлено, что исследуемая фрактальная система является самоаффинной, т.е. ее статистические свойства соответствуют инвариантному преобразованию

$$x \rightarrow x\zeta; \quad y \rightarrow y\zeta; \quad z \rightarrow z\zeta^H$$

где z – яркость флуоресценции.

Монослой как двумерный объект D_f	Монослой как одномерный объект	
	D_{fhor}	D_{fvert}
2.594	1.533	1.609
2.592	1.396	1.552
2.55	1.458	1.543
2.599	1.451	1.555

Поскольку анализ геометрии доменов проводился после перенесения монослоя на твердую подложку, представлялось интересным исследовать возможность возникновения анизотропии их фрактальных свойств в ходе этого процесса. Для этого были вычислены значения D_f вдоль направления переноса монослоя (D_{fvert}) и перпендикулярно ему (D_{fhor}), усредненные по нескольким сечениям (см. правый столбец таблицы). Оказалось, что они различаются, т.е. указанная анизотропия действительно имеет место. Отметим, однако, что она может возникать и на стадии сжатия монослоя. Выяснение механизма образования в монослое красителя анизотропных фрактальных доменов требует проведения дополнительных исследований.

Использованная литература:

1. Chandra M.S., Ogata Y., Kawamata J., Radhakrishnan T.P. Langmuir 2003; 19(24): 10124-10127.
2. Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы. М: Институт компьютерных исследований, 2002.
3. Федер Е. Фракталы. М.: Мир, 1991.
4. Saupe D., Peitgen, H.O. The science of fractal image. New York: Springer, 1988.
5. Babadagli T., Develi K. // Fractals. 2001. V. 9. P. 105.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Программы П118 Президиума РАН

СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИЭДРОВ ИОНА КОБАЛЬТА(II) С СОПОЛИМЕРОМ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И АКРИЛАМИДА

А.С. Зайцев, Т.В. Костырина, В.Д. Буиклиский, Н.Н. Буков

*Кубанский государственный университет,
Россия, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149*

Синтез и изучение свойств комплексных соединений металлов с сополимерами акриловой кислоты и акриламида в настоящее время получило широкое распространение, в виду формирования на их основе наноразмерных частиц металлов и дальнейшем получении новых композитных материалов с необычными, ранее неизвестными свойствами.

Нами, по данным ИК–спектроскопии полимерного лиганда, его комплексного соединения с ионом кобальта(II) и восстановленным металлом, было установлено, что при сополимеризации акриловой кислоты с акриламидом линейные ветви сополимера могут образовывать как циклические, псевдоциклические, так и упорядоченные сетчатые структуры за счет водородных связей между протонированной аминогруппой, карбонильными группами ПАА и депротонированной карбоксильной группой ПАК с образованием так называемого «нанореактора».

Предположено, что центр полиэдра у сополимера занимает протон, у комплекса – ион кобальта (II), а в дальнейшем - атом кобальта.

Данные ИК-спектроскопии о предполагаемой геометрии координационного полиэдра подтверждаются результатами анализа электронной спектроскопии в видимой области, а именно, для комплекса в видимой области наблюдаются достаточно хорошо разрешенный $d \rightarrow d$ переход (${}^4T_1(P) - {}^4T_1$) в области 19400 см^{-1} . Для высокоспиновых соединений кобальта(II) основным термом является 4F с низколежащим возбужденным термом 4P . Таким образом, для шестикординатных псевдооктаэдрических соединений кобальта(II) будут проявляться три перехода: $\nu_1\ {}^4T_2 - {}^4T_1$; $\nu_2\ {}^4A_2 - {}^4T_1$ и $\nu_3\ {}^4T_1(P) - {}^4T_1$, ни один, из которых не соответствует по энергии $10Dq$ и в видимой области регистрируется только последний. Анализ экспериментальных электронных спектров акваиона Co^{2+} и его комплекса с сополимером позволяет сделать вывод, мы имеем дело с высокоспиновым состоянием и с низкосимметричным полем лиганда. Расчет по методу модели углового перекрытия дает следующие параметры для комплекса иона Co^{2+} с сополимером: $Dq/B = 1,7$ и $\nu_3/B = 28,636$, и $Dq = 1273,6$, а $B = 749,2\text{ см}^{-1}$.

Таким образом, можно считать, что координационный центр иона кобальта(II) с органическим полидентантным лигандом имеет криптанную структуру (типа нанореактора), в которой накапливаются ионы кобальта(II), образующие при восстановлении до металла, наноразмерный композитный материал.

ВЛИЯНИЕ pH СРЕДЫ НА СПЕЦИФИЧНОСТЬ КООПЕРАТИВНОЙ САМОСБОРКИ БИСЛОЕВ НУКЛЕОТИДОВ НА ТЕМПЛАТАХ Zn^{2+} -БЦ

Турыгин Д.С., Райтман О.А., König B., Арсланов В.В., Калинина М.А.

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

Кооперативная самоорганизация молекулярных ансамблей за счет высокоспецифичных комплементарных взаимодействий является фундаментальной проблемой супрамолекулярной химии. Ранее нами было предложено решение этой задачи с помощью синтетических двумерных темплатов из предорганизованных бивалентных центров связывания, которые задают направление процессов молекулярного распознавания пар комплементарных соединений на такой планарной матрице [1,2]. В проведенном исследовании было изучено влияние pH среды на специфичность кооперативной самосборки комплементарных и некомплементарных нуклеотидов четырех основных семейств (аденина, урацила, гуанина и цитозина) на бис-циклических металлокомплексах циклена Zn^{2+} -БЦ.

Ранее было показано, что при значениях pH 7.2-7.5, близких к физиологическим, процесс строго специфичен, и самоорганизация планарной бислойной структуры на макроциклических темплатах возможна только из комплементарных нуклеотидов [1]. Однако в дальнейшем было обнаружено, что специфичность самоорганизации нуклеотидов на бис-циклических темплатах прямо зависит от pH среды. Был выявлен эффект ингибирования кооперативности при увеличении кислотности среды до pH 6.0 вследствие изменения электрохимического состояния бис-циклической молекулы-рецептора. Показано, что адсорбция нуклеотидов на темплате в кислом растворе приводит к образованию гомогенных матричных слоев, неселективных по отношению к нуклеотидам из раствора. Выявлена зависимость строения некомплементарных бислоев, сформированных в кислых растворах, от числа донорно-акцепторных групп, способных к образованию водородных связей, в матричном слое нуклеотидов. Показано также, что нуклеотиды семейства цитозина сохраняют способность к иницированию кооперативной самосборки нуклеотидов гуанинового ряда за счет протонирования цитозинового основания в кислой среде и электростатического ингибирования образования гомогенного матричного слоя одноименных цитозиновых нуклеотидов.

[1] Turygin D.S., Subat M., Raitman O.A., Arslanov V.V., König B., Kalinina M.A. // *Angewandte Chemie Int. Ed.* 2006, V.45, P.5340 – 5344.

[2] D.S. Turygin, M. Subat, O.A. Raitman, S.L. Selector, V.V. Arslanov, B. König, M.A. Kalinina // *Langmuir*, 2007, V.23, P.2517-2524.

ОПТИЧЕСКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ХРОМОГЕННЫХ КРАУН-ЭФИРОВ

Ю.В.Федоров, О.А.Федорова

Учреждение Российской Академии наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119991 Москва, ул. Вавилова, 28. Тел. (499) 1358098, Факс: (495) 135 5085; E-mail: fedorov@ineos.ac.ru

В настоящее время актуальной задачей является разработка селективных и чувствительных сенсоров, позволяющих проводить мониторинг концентрации соответствующих аналитов, в том числе и катионов металлов, в реальном времени для применения в биологии, медицине, экологии и т.д.

Важной категорией химических сенсоров являются сенсоры с оптическим способом преобразования сигнала. Как правило, оптические химические сенсоры основаны на использовании двухфазных систем, одна из которых представляет собой твердый субстрат, например, мембрану, на поверхности или в объеме которой иммобилизован аналитический реагент. Цвет субстрата или его флуоресценция меняются в присутствии раствора аналита. Оптические химические сенсоры подобного типа называются оптодами.

В данной работе разработаны методы получения полимерных пленок, содержащих хромоионофоры, способные изменять свои оптические свойства при связывании солей металлов из водных растворов. В качестве хромоионофора был использован краунсодержащий 9-стирилакридин. Сочетание в одной молекуле фрагментов 9-стирилакридина и фенилазадитиакраун-эфира привело к получению дитопного рецептора, оптические характеристики которого способны резко изменяться при взаимодействии с катионами меди. Определен тип, величина и время достижения оптического отклика на присутствие в растворе катионов меди. Показана применимость данного хромоионофора в составе пластифицированных полимерных пленок для катионного анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 09-03-00241, 09-03-93116).

САМОСБОРКА НАНОРАЗМЕРНЫХ АГРЕГАТОВ НА ОСНОВЕ ТЕТРАЗАМЕЩЕННЫХ ПО НИЖНЕМУ ОБОДУ *n*-ТРЕТ- БУТИЛТИАКАЛИКС[4]АРЕНОВ

Е.А. Юшкова, И.И. Стойков., А.З. Харисова, А.Ю. Жуков, И.С. Антипин,
А.И. Коновалов

*Химический институт им. А.М.Бутлерова, Казанский государственный
университет, 420008, Казань, ул. Кремлевская, 18*

Создание «умных» наноматериалов с уникальными свойствами, обладающих возможностью активно реагировать на изменения окружающей среды и изменять свои свойства в зависимости от типа воздействия, является одним из направлений современных исследований в областях супрамолекулярной химии и нанотехнологии. Благодаря специфическим физическим, химическим и биологическим свойствам наночастиц возникает возможность применения само-процессов для формирования функциональных материалов. В качестве структурных блоков для самосборки наночастиц возможно использование как «гостей» (катионов металлов, дикарбоновых кислот), так и синтетических рецепторов - *n*-трет-бутилтиакаликс[4]аренов, участвующих в формировании супрамолекулярной архитектуры.

Нами предложено использовать стереоизомеры гетеродитопных *n*-трет-бутилтиакаликс[4]аренов для разработки программируемых катионами металлов и дикарбоновыми кислотами супрамолекулярных систем. Были синтезированы новые стереоизомеры *n*-трет-бутилтиакаликс[4]аренов, содержащих гетероциклические группы. Структура полученных соединений охарактеризована комплексом физических методов: ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопией, масс-спектрометрией, ИК-спектроскопией.

Рецепторные свойства и закономерности самосборки синтезированных макроциклов с катионами металлов и дикарбоновыми кислотами изучались методами электронной спектроскопии и динамического светорассеяния. Была показана возможность получения программируемых многокомпонентных супрамолекулярных систем (каскадных или коммутативных) с заданными свойствами в результате варьирования природы субстрата и конфигурации макроцикла.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы (№ п1107 от 26 августа 2009 г.), Российского фонда фундаментальных исследований (09-03-00426-а) и программы грантов Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - докторов наук (МД-2747.2010.3).

СТРОЕНИЕ ТЕТРА (п-ТОЛИЛ)-1,3-КСИЛИЛЕН-Бис(ФОСФИН-ОКСИДА) И ЕГО СОЛЬВАТОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

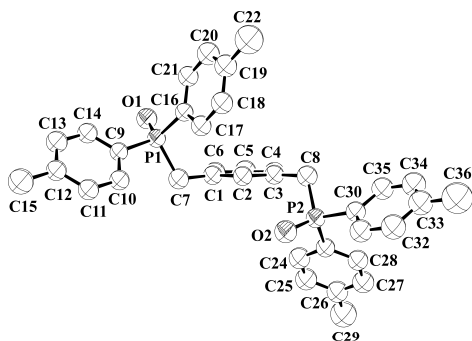
В. Е. Баулин^{1,2}, В.В.Чернышев¹, М.П.Гречухин, А. Ю. Цивадзе¹

¹УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ ИМ. А.Н. ФРУМКИНА
РАН, Г. МОСКВА

²Учреждение Российской академии наук Институт физиологически активных веществ РАН, г. Черноголовка

Использование молекулярного дизайна органических рецепторов, изучение их комплексообразующей способности по отношению к катионам различных элементов и органических соединений, исследование структурной организации типа «субстрат-рецептор», дает возможность осуществлять целенаправленный синтез супрамолекулярных систем разнообразного строения. Известно, что бидентатные окиси дифосфинов проявляют мембраноактивные свойства по отношению к катионам щелочноземельных металлов, при этом коэффициенты селективности существенно зависят от взаимного расположения фосфорильных групп и наибольшей селективностью по отношению к катиону Ca^{2+} обладает тетра(п-толил)-1,3-ксилиленбис(фосфиноксид) (*L*) [1]. В настоящей работе описан удобный метод получения и впервые установлены кристаллические структуры тетра(п-толил)-1,3-ксилиленбис(фосфиноксида) (*L*), $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{P}_2$, и его сольватов с изо-пропанолом **1** ($L \cdot \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$), с бензолом **2** ($L \cdot 0.9\text{C}_6\text{H}_6$), с

диэтиловым эфиром **3** ($L \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$). Структуры **1** и **2** установлены из монокристаллического РСА, а структура **3** – методом порошковой дифракции. Во всех исследованных соединениях кон-формации лиганда *L* не имеют кардинальных различий. В процессе кристаллизации из изо-пропанола и бензола молекулы *L* стремятся образовать жесткий каркас с полостями, которые заполняют молекулы растворителя.



И.С.М.Бессись, А.Ф.Жуков, Ю.И.Урусов, О.М.Петрухин и др. // Журнал аналитической химии 1988. Т.XLIII. Вып.10. С.1769-1771.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов» и Гранта РФФИ № 09-03-01208-а

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОПОРИСТЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ НЕЙТРАЛЬНЫХ МОНОДЕНТАТНЫХ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ (ФОС)

Е.В. Чухланцева¹, А.Н.Усолкин¹, В.Е.Баулин^{2,3}, Л. К.Неудачина⁴,
А.Ю.Цивадзе²

¹ФГУП «ПО Маяк» 456780 г. Озерск Челябинская область,
ekaterina4_82@mail.ru

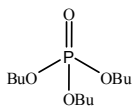
²Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119991 Москва Ленинский проспект, 31-

4

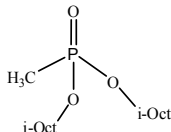
³Учреждение Российской академии наук Институт физиологически активных веществ РАН, 142432 Черноголовка, Северный проезд 1

⁴Уральский государственный университет им. Горького, г. Екатеринбург

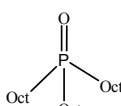
В настоящее время, одним из главных направлений исследований в области создания новых материалов является разработка эффективных и селективных сорбентов для решения ряда практических аналитических задач. В настоящей работе изучены сорбенты на основе монодентатных фосфорорганических соединений трибутилфосфата (ТБФ), О,О'-диизооктилметилфосфоната (ДиОМФ), триоктилфосфиноксида (ТОФО) и их смесей для отделения макроколичеств урана при анализе продуктов переработки ядерных материалов. Сорбцию урана изучали методом экстракционной хроматографии из азотнокислых растворов. Получены данные по динамической сорбции U, Th, Zr, V и Fe(III) сорбентами, содержащими чистые ТБФ, ДиОМФ, и смеси ТБФ и ТОФО и ДиОМФ и ТОФО. Определена динамическая емкость по U для изученных сорбентов. Установлены оптимальные параметры полного отделения U от Th, Zr, V и Fe(III). Полученные данные свидетельствуют об эффективности изученных сорбентов для отделения U из азотнокислых растворов от сопутствующих примесей. При этом наиболее эффективным является сорбент на основе смеси, содержащей эквимольные количества ДиОМФ и ТОФО.



ТБФ



ДиОМФ



ТОФО

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов»

Влияние природы и Фазовой структуры блок-сополимеров на комплексобразование

с солями металлов

А.А. Щербина, В.В. Терешин, В.В. Матвеев

*Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119991 Москва, Ленинский просп., д.31, корп. 4, aachalykh@mail.ru*

Блок-сополимеры широко используются в качестве компонентов композиционных материалов, адгезивов, темплатных матриц для синтеза наночастиц, микрокапсулирования лекарственных препаратов. Их применение связано тем, что в матрице сополимера происходит микрофазное расслоением [1], формируются мицеллярные, супрамолекулярные и наноразмерные структуры в растворах, расплавах и смесях полимеров.

В данной работе, методами атомно-силовой и просвечивающей электронной микроскопии исследованы растворимость, фазовая структура гидрофильно–гидрофобных блок-сополимеров на основе полистирола и полиэтиленгликоля полистирола и полиакриловой кислоты (ПАК). Особое внимание уделено влиянию молекулярной массы блоков на структуру блок-сополимеров. Тонкие пленки блок-сополимеров получали центрифугированием из их растворов в толуоле на кварцевую подложку.

Методом микроинтерферометрии впервые получены данные о фазовой структуре систем ПС – ПЭГ и ПС – ПАК для гомополимеров с различной молекулярной массой. Построены диаграммы фазового состояния. Показано, что обе системы характеризуются частичной совместимостью компонентов при комнатной температуре. Прослежено влияние молекулярной массы компонентов на растворимость полимеров. Установлено, что снижение молекулярной массы гомополимеров приводит к увеличению совместимости компонентов в бинарной системе. Рассчитаны термодинамические параметры взаимодействия полимеров.

Исследована структура блок-сополимеров. Показано, что в отличие от смесей полимеров в блок-сополимерах формируется наноразмерная фазовая структура. Построены кривые распределения фаз по размерам.

Предложена методика обработки морфологических картин, позволяющая рассчитывать составы сосуществующих фаз.

Показано, что различная морфология блок-сополимеров обусловлена строением межфазного слоя.

Самоорганизация алкилглюкозидов на поверхности раздела жидкость-сорбент.

А.Ю. Эльтеков*, А.К. Буряк*

**Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр. 31, 119991, Москва, Российская федерация*

**Email: A.Eltekov@gmail.com*

Самоорганизация молекул содержащих функциональные группы осуществляется в результате сложных межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействий. При адсорбции из растворов поперностно активных веществ молекулы самоорганизуются в двумерные мицеллы при концентрациях более низких чем ККМ (критическая концентрация мицеллообразования) [1-2]. Такие структуры обладают определенными свойствами и находят применение в оптических приборах, сенсорах и катализаторах [3]. В данной работе была изучена адсорбция C_8G_1 и $C_{10}G_2$ на мезопористом, кристаллическом кремнеземном сорбенте SBA-15 при двух температурах (25 и 45 °C). Полученные изотермы характеризуются резким подъемом при концентрации 0.6 - 0.9 ККМ. Это подъем характеризует этап образования двухмерных мицелл на поверхности. Ядро таких мицелл состоит из алкильных (хвостовых) групп C_nG_m молекул, в то время как функциональные группы представляют собой двумерную гидратированную «сетку» на поверхности адсорбата. Были рассчитаны основные характеристики для начального подъема изотерм: константа адсорбционного равновесия Генри, изменене свободная энергия Гиббса. С повышением температуры подвижность адсорбированных структур увеличивается, что приводит к снижению величин адсорбции. Увеличени молекулярного веса поперностно активных веществ за счет присоединения одной функциональной группы (от глюкозы до мальтозы) приводит к снижению величин адсорбции, что свидетельствует о перестройки двумерных структур в более рыхлых агрегатов вероятно за счет более сильной гидротации функциональных групп. Из температурной зависимости констант Генри рассчитанны энthalпии процесса адсорбции C_8G_1 и $C_{10}G_2$ на поверхности SBA-15.

Литература:

1. Kiraly et. al. *Langmuir*, 1997, 13, pp 3308 – 3315
2. Nilsson F., Söderman O., *Langmuir* 1996, 12, pp 902 – 908
3. Samasundaran et al., *J. Colloid and Interface Sci.* 1997, 191, pp 202 – 208

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Alekseeva O.M. 12
Bakovets V.V. 20, 21
Binyukov V. I. 12
Burdakov A.B. 23
Burlakova E.B. 12.
Fattakhov S.G. 12
Goloshapov A.N. 12
Kim Yu.A. 12
Klyuev M. V. 59
König B 75
Krivandin A.V. 12
Lomova T. N 59
Malov M. E 59
Mil E. M. 12
Perlovich G.L 43
Shatalova O.V. 12
Shibryaeva L.S. 12
Suslova E.E 43
Terekhova I.V. 26, 43
Tikhova M.N 43
Troshin P. A 59
Volkova T.V 43
Yagolnik E. A. 12
Агафонова М.Н. 62
Алпатова Н.М. 47.
Алфимов М.В. 13
Антипин И.С. 33, 62, 68, 77
Антипин М.Ю. 5,
Арсланов В.В. 4, 19, 29, 30. 72, 75
Архипова И.Н. 31
Бабайлов С.П. 22
Багданова Ю.Г. 16
Бадаева Р.Д. 38
Бажина Е.С. 41
Балмасова О.В. 39
Балуева А.С. 57
Баулин В.Е. 40, 47, 51, 52, 56, 58,
61, 78, 79
Баулин Д.В. 40, 51
Бирин К.К. 29
Буйклиский В.Д. 74
Буков Н.Н. 48, 53, 54, 55, 63, 64,
67, 74
Бурковская Н.П. 41
Бурцев М.Ю. 52, 56
Буряк А.К. 81
Ванников А.В. 19
Вацадзе С.З. 14
Ведерникоа А.И. 13
Войциховская С.А. 27, 42
Воронина Л.В. 44.
Герасимов А.В. 45
Гладких Ю.Ю. 18
Глуховской Е.Г. 66
Гольдберг А.Е. 46
Гольдшлегер Н.Ф. 47
Горбачук В.В. 33, 45, 60, 68
Горбачук В.В. 45
Горбунова Ю.Г. 9, 29
Горинов Е.И. 69
Горячева И.Ю. 10
Гречухин М.П. 78
Грибкова О.Л. 19
Громов С.П. 13,
Денисенко А.А. 48
Довженко Н.. 49
Должникова В.Д. 16
Еременко И.Л. 41, 46
Жуков А.Ю. 77
Зайцев А.С. 74
Зайцев С.Ю. 11, 49, 50, 71
Зарудная Е.Н. 49, 50
Зиганшин М.А. 33, 45 ,68
Зорина Е.Н. 46
Иванов В.Ф. 19.
Иванова В.Т. 19
Иванова Н.В. 30
Игнатьева С.Н. 57
Исаева Э.Л. 53, 54, 55
Исакова А.А. 19
Йонусаускас Г. 30
Калач А.В. 24
Калашникова И.П. 47, 52, 56

- Калинина М.А. 75
 Карасик А.А. 6, 57
 Кискин .А. 41, 46, 51
 Коваленко В.И 45
 Колечко Д.В. 17, 32, 34, 35, 36
 Колоколов Ф.А. 17, 32, 34, 35, 36, 55, 63, 67
 Копылов А. 31
 Королев В.В. 39
 Костырина Т.В. 53, 54, 64, 74
 Кудринский А.А. 16
 Кузнецова С.Л. 53, 54, 64
 Кузьмина Л.Г. 13
 Лившиц В.А. 44
 Мажуга А.Г. 16
 Максимов В.И. 49, 50
 Маркин А.В. 66
 Матвеев В.В. 80
 Матвеева А.Г. 69
 Мёбиус Д. 50
 Мелёшина М.В. 60
 Меликян С.З 32
 Милаёва И.В. 49
 Митькина Т.В. 22
 Моставая О.А. 38, 60
 Назаренко М.А. 34, 36
 Назаров Е.О. 58, 61
 Неудачина Л.К. 79
 Нефедов С.Е. 25
 Никифорова М.Е. 41
 Нифантьев Э.Е. 69
 Овсянникова Е.В. 47
 Офлиди А.И. 34, 36
 Панченко П.А. 28
 Панюшкин В.Т. 53, 54, 63, 67
 Петрова Т.Ф. 18
 Пикула А.А. 35
 Прокофьев В.И. 65
 Пушкарева К.С. 48, 55
 Пятова Е.Н. 51
 Райтман О.А. 19, 29, 75
 Раков Э.Г. 58, 61
 Рудой В.М. 72
 Русанова Т.Ю. 10, 66
 Самсонова М.С. 66
 Сафина Г.Д. 33, 68
 Сафиуллина А.М. 58, 61, 69, 70
 Селектор С.Л. 8, 29, 30, 65, 72
 Сидоров А.А. 41, 46
 Синегрибова О.А. 69, 70
 Сияшин О.Г. 6
 Соколов М.Е. 27, 31, 42
 Соловьева Г.О. 71
 Степаненко В.Ю. 18
 Стойков И.И. 33, 38, 60, 62, 68 ,77
 Сухов В.М. 72
 Тананаев И.Г. 69, 70
 Терешин В.В. 80
 Трушакова С.В. 19
 Тульская Е.В. 71
 Турыгин Д.С. 75
 Усолкин А.Н. 40, 79
 Федин В.П. 22
 Федоров Ю.В. 28, 76
 Федорова О.А. 7, 28, 76
 Харисова А.З. 77
 Цивадзе А.Ю. 29, 40, 47, 51, 52, 56, 58, 61, 78 ,79
 Чалых А.Е. 18
 Чернышев В.В. 78
 Чухланцева Е.В. 40, 79
 Шамсутдинова М.Х. 53, 54, 55
 Шейнина Л.С. 29
 Шелихова Е.А. 66
 Шокуров А.В. 29
 Штыков С.Н. 66
 Штырлин Ю.Г. 71
 Шуригин А.Я. 64
 Щербина А.А. 18, 80
 Эльтеков А.Ю. 81
 Юшкова Е.А. 77
 Якимова Л.С. 38, 60

СОДЕРЖАНИЕ

Пленарные лекции.....	3
Устные доклады.....	15
Стендовые доклады.....	37
Алфавитный указатель.....	82

INTERTECH Corporation

ИК-Фурье спектрометры: Nicolet 6700/ 8700

ИК-микроскопы: Continuum, iN10

*Раман дисперсионные и Фурье спектрометры:
Almega; DXR; NXR*

Раман спектрометры-микроскопы: DXR

**ИК-Фурье, Раман
спектрометры и микроскопы Thermo
Scientific
для научных исследований**

8-800-200-4225 (звонок бесплатный по РФ)

www.intertech-corp.ru

tbk@intertech-corp.ru



II Международная молодежная школа-конференция «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела». 12 — 16 сентября 2010 г. Туапсе. 86 с.

Сборник тезисов докладов

© Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 2010

Дизайн и компьютерная верстка
Райтман О.А., Иванова Н.В., Шокуров А.В.