

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ ИМ. А.Н.ФРУМКИНА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
СЕКЦИЯ "ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНО- И
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ" НАУЧНОГО СОВЕТА
ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ РАН
КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



III Международная конференция
"СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ
НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА"

9 -13 СЕНТЯБРЯ 2013

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

ТУАПСЕ

Российская Академия наук
Российский фонд фундаментальных исследований
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии имени
А. Н. Фрумкина РАН
Секция «Физическая химия нано- и супрамолекулярных си-
стем» научного совета по физической химии РАН
Кубанский Государственный Университет



СБОРНИК ТЕЗИСОВ
III Международная конференция
«Супрамолекулярные системы на
поверхности раздела»

9 сентября – 13 сентября 2013 г.

ТУАПСЕ

ОРГКОМИТЕТ
III Международной конференции
«Супрамолекулярные системы на поверхности раздела»

ОРГКОМИТЕТ

1. Цивадзе А.Ю., академик (ИФХЭ РАН, Москва) - председатель
2. Арсланов В.В., д.х.н., проф. (ИФХЭ РАН, Москва) – зам. председателя
3. Горбунова Ю.Г., д.х.н. (ИФХЭ РАН, Москва) – зам. председателя
4. Селектор С.Л., к.х.н. (ИФХЭ РАН, Москва) - ученый секретарь
5. Алфимов М.В., академик (ЦФ РАН, Москва)
6. Антипин И.С., чл.-корр. РАН (КГУ, Казань)
7. Белецкая И.П., академик (МГУ, Москва)
8. Вацадзе С.З., д.х.н., проф. (МГУ, Москва)
9. Громов С.П., член-корр. РАН (ЦФ РАН, Москва)
10. Guillard R., professor (Université de Bourgogne, Dijon, France)
11. Denat F., Dr. (Université de Bourgogne, Dijon, France)
12. Золотов Ю.А., академик (ИОНХ РАН, Москва)
13. König B., professor (Universität Regensburg, Germany)
14. Камалов Г.Л., академик НАНУ (Физико-химический Институт НАНУ, Одесса)
15. Койфман О.И., чл.-корр. РАН (ИГХТУ, Иваново)
16. Коновалов А.И., академик (ИОФХ КазНЦ РАН, Казань)
17. Lemeune A., Dr. (Université de Bourgogne, Dijon, France)
18. Минкин В.И., академик (НИИ ФОХ РГУ, Ростов-на-Дону)
19. Моисеев И.И., академик (РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, Москва)
20. Мясоедов Б.Ф., академик (ИФХЭ РАН, Москва)
21. Синяшин О.Г., академик (ИОФХ РАН, Казань)
22. Федин В.П., чл.-корр. РАН (ИНХ СО РАН, Новосибирск)

Рабочая группа оргкомитета

- | | |
|---|--------------------------------------|
| к.х.н. Райтман О.А. (ИФХЭ РАН, Москва) | Александрова Н.Г. (ИФХЭ РАН, Москва) |
| к.х.н. Колоколов Ф.А. (КубГУ, Краснодар) | Силантьева Д.А. (ИФХЭ РАН, Москва) |
| к.х.н. Соколов М.Е. (КубГУ, Краснодар) | Шокуров А.В. (ИФХЭ РАН, Москва) |
| к.х.н. Щербина А.А. (ИФХЭ РАН, Москва) | Шерстнева Т.А. (ИФХЭ РАН, Москва) |
| | Жамойтина А.И. (ИФХЭ РАН, Москва) |
| к.х.н. Хасбиуллин Р.Р. (ИФХЭ РАН, Москва) | Ермакова Е.В. (ИФХЭ РАН, Москва) |
| к.х.н. Ключев А.Л. (ИФХЭ РАН, Москва) | |

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

INNOVATIVE DEVELOPMENTS ON THE BASIS OF SUPRAMOLECULAR SYSTEMS

A.Yu. Tsivadze

*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian
Academy of Sciences,
Leninsky Pr., 31/4, Moscow 119907 Russia, tsiv@phyche.ac.ru*

Last years become more and more obvious that for developments of innovative technologies on the basis of new classes of compounds it is necessary to reveal their features of supramolecular organization. Many of important electro-physical, optical and sensor properties depend from peculiarities of such organization. Supramolecular systems on a basis of metal complexes with macrocyclic ligands possess unique physico-chemical properties allow to develop various unique materials for the molecular electronics, alternative power industry, chemical technology, separation of compounds, medicine. For creation of innovative technologies on the basis of the compounds it is necessary to reveal their supramolecular organization depending on the various factors defining important properties.

On the basis of the synthesized new classes of macrocyclic compounds are developed:

- electroluminescent materials and organic light-emitting diodes on their basis;
- photorefractive materials;
- electrocatalysts and fuel cells on their basis;
- extraction and sorption technologies for separation of isotopes and processing of radioactive production wastes.
- organic solar cells.

Innovative problems on a way of application of the results of fundamental researches will be discussed.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ АГРЕГАЦИЯ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВРАЩЕНИЕ: ОТ ОБЪЕМА К ПОВЕРХНОСТИ¹

Арсланов В.В.

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

Обсуждаются различные стороны проблемы объединения молекул в агрегаты в растворах и на поверхности раздела. Рассмотрена первостепенная роль агрегации (ассоциации, самоорганизации, самосборки) при образовании коллоидных растворов, супрамолекулярных систем, в реализации нанотехнологии по типу «снизу-вверх». Приведены примеры управляемой ассоциации в полимерных гелях, «шизофренических» мицеллах из диблок-сополимеров. Особое внимание уделено влиянию агрегации на поведение систем с участием фотоактивных молекул. Отмечены как положительные аспекты агрегации, использующейся в оптоэлектронике и фотовольтаике, фотодинамической терапии, так и отрицательные - образование нелюминесцирующих агрегатов, ухудшение генерационных свойств растворов лазерных красителей. Особенности концентрационного тушения продемонстрированы на примере различных хромофоров. В качестве альтернативы концентрационного тушения обсуждается эффект «усиления эмиссии, индуцированного агрегацией» («Aggregation-Induced Enhanced Emission» (AIEE)), состоящий в том, что фотоактивные соединения, которые не люминесцируют в растворе, приобретают способность излучать в агрегированном состоянии (в виде суспензий наночастиц в плохом растворителе, тонких пленок в твердом состоянии). Рассмотрены молекулярная структура таких соединений, условия реализации эффекта и его механизм. Отмечена ведущая роль RIR-процесса («Restriction of Intramolecular Rotation», ограничение внутримолекулярного вращения) в проявлении AIEE-эффекта. Поворотный внутримолекулярный перенос заряда («Twisted Intramolecular Charge Transfer» (TICT)) обсуждается как в связи с эффектом AIEE, так и с возможностью его использования для создания монослоев Ленгмюра с механически переключаемыми оптическими характеристиками. Предложены структурные модели донорно (D)-акцепторных (A) билдинг-блоков с гидрофобными и гидрофильными группами, обеспечивающими заданную исходную архитектуру монослоя и направленные конформационные превращения (повороты) D- или A-блоков под действием поверхностного давления. Показано, что настройка оптических свойств таких монослоев может осуществляться как за счет управления внутримолекулярным переносом заряда, так и в результате молекулярной агрегации согласованно ориентированных донорных и акцепторных фрагментов соседних блоков.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Гранты 11-03-01115, 12-03-93105 НЦНИЛ_а)

СИНТЕЗ БЕНЗОАЗАКРАУН-СОЕДИНЕНИЙ ТРАНСФОРМАЦИЕЙ МАКРОЦИКЛА БЕНЗОКРАУН-ЭФИРОВ И СОЗДАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ НА ИХ ОСНОВЕ¹

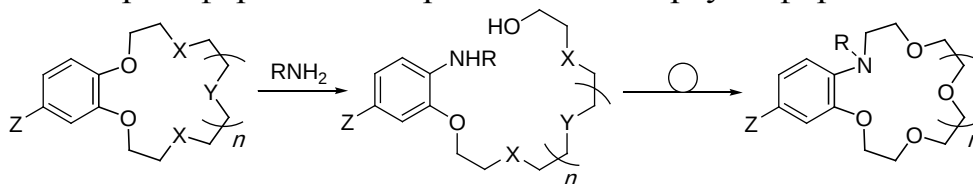
**С.П. Громов¹, С.Н. Дмитриева¹, А.И. Ведерников¹, Е.Н. Ушаков^{1,2},
Л.Г. Кузьмина³**

¹*Центр фотохимии РАН, 119421, Москва, ул. Новаторов, д. 7а, корп. 1*

²*Институт проблем химической физики РАН, 142432, Черноголовка, Московская область, пр-т акад. Семёнова, д. 1*

³*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, Москва, Ленинский пр-т, д. 31*

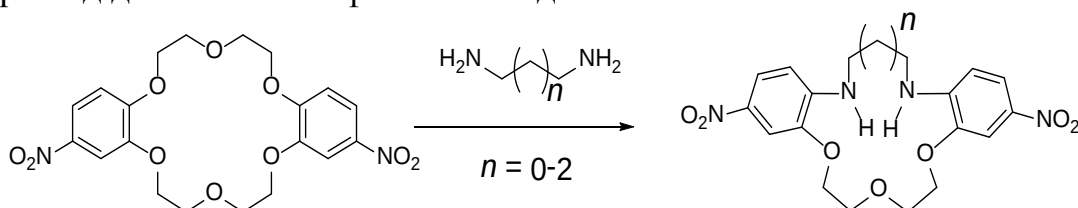
Нами открыта и развивается новая методология синтеза функциональных производных бензоазакраун-соединений методом ступенчатой трансформации макроцикла бензокраун-эфиров.



$n = 0 - 3$; $Z = \text{CHO}, \text{NO}_2$; $X = Y = \text{O}, \text{S}$; $R = \text{H}, \text{Alkyl}$

Всесторонне исследованы пространственная структура и комплексообразующая способность как исходных бензокраун-эфиров, так и полученных из них бензоазакраун-соединений и их структурных аналогов. Установлено, что способность производных *N*-алкилбензоазакраун-соединений образовывать комплексы с катионами металлов и аммония намного превышает таковую способность производных *N*-фенилазакраун-эфиров, а в некоторых случаях и бензокраун-эфиров, с тем же размером макроцикла.

Предложен новый подход к синтезу неизвестных ранее динитродибензодиазакраун-соединений, основанный на одностадийной трансформации макроцикла *цис*-изомера динитродибензо-18-краун-6-эфира под действием алифатических диаминов.



Синтезированы стирловые красители, содержащие фрагмент *N*-метилбензоазакраун-соединения. Детальное исследование методами электронной, ЯМР-спектроскопии и РСА показало высокую эффективность этих соединений в качестве оптических молекулярных сенсоров для катионов щелочных и щелочноземельных металлов.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и 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**.

МЕХАНИЗМ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНОГО ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В СМЕШАННЫХ МОНОСЛОЯХ ЛЕНГМЮРА И ПЛЕНКАХ ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ¹

С.Л. Селектор^а, Л.Б. Богданова^а, Д.А. Силантьева^а, П.А. Панченко^б,
О.А. Федорова^б, В.В. Арсланов^а

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

^бИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова, Москва

Процессы безызлучательного переноса энергии поглощенного света широко используются при создании преобразователей солнечной энергии, разработке молекулярных сенсоров и низкоразмерных устройств с переключаемыми оптическими характеристиками.

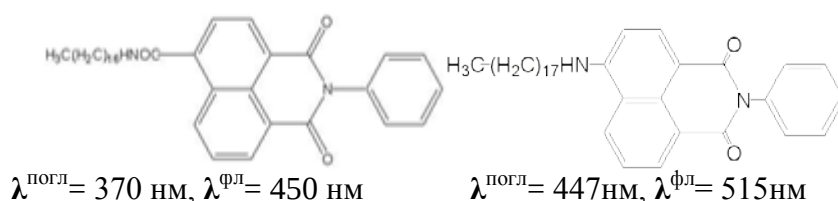


Рис. 1 Схемы молекул F1 (донор) и F2 (акцептор)

Работа посвящена изучению механизма такого переноса энергии для пары дифильных люмино-форов на основе 4-(ацил)амино- и 4-

амино-нафтал-имида (рис. 1 а, б - F1 и F2, соответственно). Исследования оптических характеристик проведено для индивидуальных и смешанных растворов этих соединений в хлороформе, индивидуальных и смешанных монослоев Ленгмюра, а также для многослойных пленок Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) с разделенными монослоями донорного и акцепторного флуорофоров. Показано, что при поглощении света с длиной волны 340-350 нм в спектрах флуоресценции систем, содержащих F1 и F2 появляется полоса испускания 515 нм, характерная для спектра флуоресценции F2, что сопровождается снижением относительной интенсивности флуоресценции F1. Для всех исследованных систем выявлено влияние межмолекулярного расстояния на процесс безызлучательного переноса энергии. С помощью *in situ* измерений спектров флуоресценции в процессе сжатия смешанного монослоя показано, что в нем перенос энергии света происходит по механизму Ферстера и соответствует планарной локализации диполь-дипольных взаимодействий. Установлено, что безызлучательный перенос энергии в смешанном монослое происходит и при использовании в качестве акцептора гемицианинового красителя. Обнаружено, что зависимость эффективности безызлучательного переноса энергии в многослойной пленке с разделенными монослоями F1 и F2 носит экстремальный характер и наиболее эффективный перенос наблюдается при толщине разделяющего слоя $d=(5\div 7)$ нм. Показано, что при d больше 7 нм безызлучательный перенос энергии осуществляется по механизму Ферстера для 3D-делокализованных диполь-дипольных взаимодействий. Продемонстрирована возможность использования ПЛБ с переносом энергии в сенсорных устройствах.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-03-31361_мол_а) и Президиума РАН (Программа (П8(5)))

САМОСБОРКА УПОРЯДОЧЕННЫХ МАССИВОВ МИКРО- И НАНОЧАСТИЦ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ ДЛЯ ПРИЛОЖЕНИЙ В СЕНСОРИКЕ И ФОТОНИКЕ

П.В. Лебедев-Степанов, С.П. Громов

Центр фотохимии РАН, 119421, Москва, ул. Новаторов, 7а/1

Химическое модифицирование поверхности наночастиц в растворе - перспективное направление получения наноструктурированных материалов, различающихся архитектурой ансамблей наночастиц (типом упаковки) и физико-химическими свойствами [1-3]. Модифицирование поверхности коллоидных частиц органическим красителем представляет интерес для получения матриц оптических хемосенсоров и оптических преобразователей для нелинейной оптики. Для оптимизации функциональных свойств таких матриц, необходимо исследование процессов сорбции красителя поверхностью частиц, а, с другой стороны, исследование зависимости морфологии твердой фазы, образовавшейся в результате процесса самосборки от типа и количества сорбированного на них красителя.

В докладе описывается физическая модель процессов самосборки микро- и наночастиц в капле раствора капиллярных размеров, которая учитывает следующие группы параметров: тип частиц (плотность, материал, поверхностный электрический заряд, а также размер), свойства подложки – материал, поверхностный заряд; свойства растворителя (плотность, вязкость, давление насыщенных паров, температура); внешние условия (температура, влажность, асимптотическое давление паров растворителя), а также геометрические параметры капли (объем, контактный угол), динамика поведения контактной линии, в том числе наличие угла оттекания. Описываются впервые исследованные изотермы сорбции и константы связывания - стирловых красителей (СК) пиридинового ряда с активными центрами на поверхности полистирольных коллоидных частиц в водном растворе в зависимости от величины заряда красителя: дикатион N-аммонийпропильного производного СК, катион N-этильного производного СК и нейтральное N-сульфопропильное производное СК; построена физическая модель сорбции.

Демонстрируются результаты исследования самосборки ансамблей полистирольных коллоидных частиц испаряющейся капли раствора, поверхность которых модифицирована СК, а именно, зависимость морфологии твердой фазы частиц от концентрации красителя. Обосновывается, что в присутствии сорбированного красителя формируется твердая фаза, более равномерно покрывающая подложку, но с менее выраженным дальним порядком расположения частиц.

Работы выполнялись при поддержке Программы Президиума РАН, грантов РФФИ и Федеральной целевой программы.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ БИОМЕМБРАН ПОД ДЕЙСТВИЕМ ФЕНОЗАНА И МЕЛАФЕНА И ИХФАН-10.

Алексеева О.М., Миль Е.М., Шибряева Л.С., Кременцова А.В., Бинюков
В.И., Голощапов А.Н., Бурлакова Е.Б.

*Институт Биохимической физики РАН им. Н.М. Эммануэля, 119334,
Москва, ул. Косыгина д.4 ИБХФ РАН e-mail: olgavek@yandex.ru*

Исследовали микродоменную структуру теней эритроцитов и мультиламеллярных липосом, из димиристоилфосфатидилхолина (ДМФХ), гидратированного в фосфатном буфере, под действием растворов биологически активных веществ (БАВ): фенозана К, мелафена и ИХФАН-10. Работа проводилась в широком интервале концентраций (10^{-21} - 10^{-3} М) тестируемых БАВ. БАВ различались по степени гидрофобизации молекул. При сопоставлении результатов относительно их мембранотропной и биологической активности, полученных нами [1,2], и литературных данных о физико-химических свойствах растворов и эмульсий тестируемых БАВ [3,4], было обнаружено, что экстремальные значения параметров различались по расположению на концентрационной абсциссе. Различия увеличивались в зависимости от степени гидрофобизации молекулы БАВ. Экстемумы биологических и мембранотропных эффектов ИХФАН-10, максимально гидрофобизованного из тестируемых БАВ, проявляются при концентрациях на 2-3-4 порядка меньших, чем концентрации, при которых проявляются экстремальные значения физико-химических параметров эмульсий ИХФАН-10, что указывает на большую вероятность накопления БАВ в мембране. Гидрофильный мелафен и амфифильный фенозан также меняют термодинамические параметры теней и ДМФХ. Проникновение к внутренним бислоям мультиламеллярной ДМФХ-липосомы обеспечивается флуктуирующими порами, возникающими при термоиндуцированном фазовом переходе. Изменение структурных параметров растворов и эмульсий БАВ указывает на присутствие в водной среде либо супрамолекулярных комплексов [3,4], либо на варьирование количественного и качественного содержания газов в водной среде [5,6]. По-видимому, микродоменная структура мембран претерпевает изменения в растворах и эмульсиях БАВ сверхмалых концентраций в результате, как накопления БАВ в мембране, так и структурирования водной среды, окружающей мембраны, растворами и эмульсиями протестированных БАВ. Это влияет на функционирование клеток: эритроцитов, тимоцитов, АКЭ и др.

Литература

- 1) О.М. Векшина и др. «Бюлл. Эксп. Биол. и мед.» 2007. №4, 402-406;
- 2) Алексеева О.М. и др. ДАН 2011, (439) 4, 548-550;
- 3) Рыжкина И.С. и др. «ДАН 2009, (428) 4, 487-491;
- 4) Пальмина Н. П., Часовская Т.Е., Рыжкина И.С., и др. ДАН 2009, (429) 1, 1-4;
- 5) Гаврилов Л.Р. «Физические основы процессов ультразвуковой технологии» под ред. Л.Д. Розенберга, М. Наука, 1970, 395-426;
- 6) Сиротюк М.Г. «Акустич. Журнал» 1966, (12) 1, 87-92.

ULTRAFAST LASER TOMOGRAPHY: REAL-TIME OBSERVATION OF TRANSITION ZONE FORMATION OF CONTACTING POLYMERS

Anna A. Shcherbina^a, Gediminas Jonusauskas^b

^a*A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, Russia*

^b*Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine, Bordeaux University, Talence, France*

aachalykh@mail.ru, g.jonusauskas@loma.u-bordeaux1.fr

In this report, we present a use of Time Gated Optical Tomography [1] for the real-time acquisition of 2D in-depth images of polymers. This contactless, non-invasive and non-destructive high throughput imaging (up to 1000 images/second) make possible to study the processes ongoing in transition zones of interdiffusing polymers and in adhesive joints with a few μm depth resolution.

Next to the short demonstration of principle of operation and performance of imaging system, we will present an analysis of processes ongoing in transition zone of interdiffusing PVA-EVAC. A typical example of PVA-EVAC contact reflectivity evolution in time is presented in the Figure 1. A biexponential fit of reflectivity changes in square root delay time coordinate make possible easy extraction of diffusivity and solubility data whereas the analysis of raw data gives the phase distribution of polymer blend at given temperature.

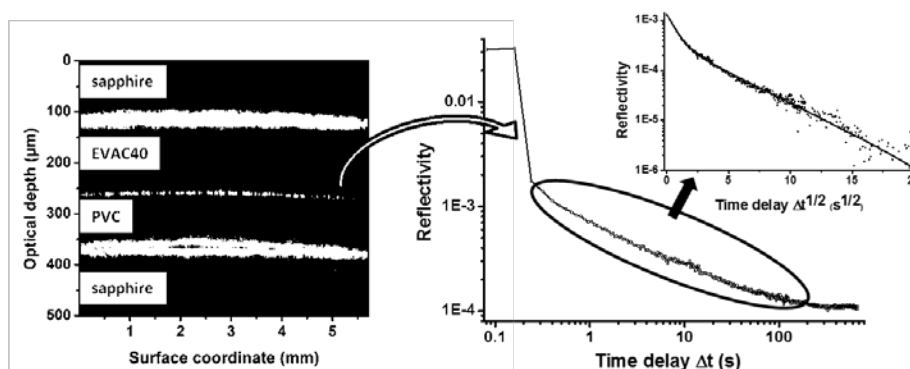


Figure 1. Left – an example of in-depth image of two polymers, right – a dynamics of reflectivity of PVA-EVAC40 contact at 65°C, inset – the biexponential fit of reflectivity. GJ thanks Sandra Bosio for the development of some opto-mechanical components as well as the Région Aquitaine and CNRS-RAS exchange programs N° 23977 & 25140 for the financial support.

[1] E. Bordenave, E. Abraham, G. Jonusauskas, J. Oberlé, C. Rullière, Optics Express, **2002**, 10, 35.

МЕТОД СМАЧИВАНИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ АДсорбЦИОННЫХ СЛОЕВ ДИФИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ НА РАЗЛИЧНЫХ МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ¹

Ю.Г. Богданова, В.Д. Должикова

МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет
yulibogd@yandex.ru

Метод смачивания давно используется в исследованиях поверхностных свойств твердых тел, а также поверхностных и объемных свойств жидкостей. Существовавший до некоторого времени скептицизм в отношении смачивания как метода связан, в первую очередь, с чрезвычайной чувствительностью краевых углов к состоянию твердой поверхности (химическая, морфологическая неоднородность) и неконтролируемым примесям в жидкости, а с другой стороны – с кажущейся простотой эксперимента. В настоящее время развитие теории смачивания, надежных методов очистки и стандартизации твердых поверхностей и жидкостей, а также методов обработки экспериментальных данных значительно расширили информативные возможности метода.

В исследованиях закономерностей формирования адсорбционных слоев дифильных веществ на различных межфазных границах метод смачивания обладает широким спектром возможностей. Он позволяет:

- получить информацию о величине и характере адсорбции (монослойная, полислойная), а также о распределении и преимущественной ориентации молекул в монослоях;
- изучить кинетику формирования адсорбционных слоев на поверхностях раздела фаз и, в случае, если адсорбция происходит на твердой поверхности, оценить степень ее заполнения адсорбционным монослоем;
- рассчитать состав адсорбционных слоев дифильных веществ, сформированных на твердой поверхности из растворов их бинарных смесей (в комплексе с тензиометрией).

Отдельного внимания заслуживает возможность экспрессного определения энергетических характеристик поверхностей твердых тел при иммобилизации на них дифильных соединений и исследования закономерностей изменения этих характеристик при варьировании условий формирования слоев и химического строения веществ, образующих модифицирующий слой.

¹ Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 11-08-01043

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ В ПРИСУТСТВИИ ДОНОРНЫХ И ДЕПРОТОНИРУЮЩИХ ФРАГМЕНТОВ¹

С.Е.Нефедов

Институт общей и неорганической химии им.С.Н. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия
snef@igic.ras.ru

Рассмотрены закономерности взаимодействия гомо- и гетерометаллических карбоксилатов переходных металлов, имеющих геометрию китайского фонарика, с моно- и полидентатными N-, O-донорными молекулами различной природы. Показано, что в зависимости от природы переходного металла и присоединяемого лиганда, происходит координация в аксиальной позиции биядерного комплекса монодентатных двухэлектронных доноров, увеличении дентатности лиганда приводит к изменению геометрии комплекса вплоть до его деградации с образованием моноядерных фрагментов. На примере пиразолат-содержащих комплексов, показана возможность депротонирования координированных молекул пиразола и его аналогов в присутствии карбоксилатов переходных металлов. На основании данных РСА обсуждены особенности строения полученных комплексов. Такие соединения могут быть формальными моделями закрепления биядерных комплексов на поверхности, способной донировать электронные пары или содержащей протоны.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 11-03-00824, 11-03-01157, 12-03-31339), Президиума и отделения химии и наук о материалах Российской академии наук

ВЛИЯНИЕ РЕДОКС ИЗОМЕРИИ БИСФТАЛОЦИАНИНАТА ЦЕРИЯ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОВОДИМОСТЬ ЕГО УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНОК¹

Тамеев А.Р., Шокуров А.В., Селектор С.Л., Арсланов В.В.,
Ванников А.В., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю.

Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
e-mail: a.tameev@gmail.com

Одна из широко эксплуатируемых особенностей сэндвичевых фталоцианинатов лантанидов – их сравнительно высокая электрическая проводимость. Данная работа посвящена исследованию взаимосвязи этой характеристики с молекулярной структурой и поверхностной плотностью пленок Ленгмюра–Блоджетт (ПЛБ) краун-замещенных бисфталоцианинатов лантанидов. Одно-слойные пленки $\text{Ln}(\text{R}_4\text{Pc})_2$ переносили на пластину кристаллического кремния при поверхностном давлении 20 и 35 мН/м, которые соответствуют двум различным редокс-изомерным состояниям комплекса церия в пленке ($\text{Ce}^{+3}(\text{R}_4\text{Pc})_2$ и $\text{Ce}^{+4}(\text{R}_4\text{Pc})_2$) [1]. Электрическую проводимость измеряли с помощью 4-хэлектродного метода [2]. Установлено, что вкладом ионной проводимости адсорбированной воды в измеряемые значения проводимости ПЛБ можно пренебречь. АСМ изображения пленок показывают, что монослои фталоцианинатов образованы из плотно упакованных стеков дискотических молекул сэндвичевых комплексов, способных обеспечить перколяционную проводимость. Измеренная проводимость ПЛБ $\text{Ce}(\text{R}_4\text{Pc})_2$, перенесенной на подложку при давлении 20 мН/м, оказалась в 2,5 раза ниже, чем для более плотно упакованной ПЛБ (35 мН/м). Отсутствие роста проводимости при повышении поверхностной плотности ПЛБ $\text{Lu}(\text{R}_4\text{Pc})_2$ указывает на то, что эти изменения связаны не с упаковкой стеков в монослой, а с различиями молекулярной структуры редокс-изомеров $\text{Ce}(\text{R}_4\text{Pc})_2$. Предложен механизм наблюдаемого эффекта, основанный на различии жесткости структуры стеков редокс-изомеров. В жесткой структуре стека $\text{Ce}^{+4}(\text{R}_4\text{Pc})_2$ может реализоваться когерентный перенос электронов. В то же время инжекция дырок из электрода в пленку $\text{Ce}^{+3}(\text{R}_4\text{Pc})_2$ эквивалентна уходу электрона из π -сопряженного уровня и его переносу в электрод или на соседний стек, что сопровождается переходом иона Ce^{+3} в состояние Ce^{+4} . Данный процесс вызывает электрон-фононные взаимодействия и переход к некогерентному переносу электронов вдоль цепи ионов церия по прыжковому механизму. При этом эффективность межмолекулярного переноса носителей заряда и их подвижность снижаются.

Литература

1. С.Л. Селектор, А.В. Шокуров, О.А. Райтман и др. Коллоидный журнал, 2012, №3, С. 359.
2. Smits, F. M., Bell Syst. Tech. J. 37, no. 3 (1958), P. 711.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 13-03-00677 а) и Президиума РАН (Программа П8(5))

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

ТЕТРАПИРРОЛЫ В КОМПЛЕКСАХ С МИЦЕЛЛАМИ И МАКРОМОЛЕКУЛАМИ: ЭФФЕКТЫ АГРЕГАЦИИ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА¹

А.В. Лобанов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4; e-mail: avlobanov@mail.ru

Комплексы тетрапирролов (ТР) с d^0 - и d^{10} -элементами II, III и IV групп (например, Mg, Zn, Cd, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb) обладают редкими долгоживущими (0.1-2 мс) триплетными возбужденными состояниями. Фотофизические и фотохимические свойства ТР существенно меняются при переходе мономер $\rightarrow$ димер $\rightarrow$ мультимер $\rightarrow$ наночастица). Управлять ассоциацией ТР возможно путем включения их в различные супрамолекулярные и наноразмерные системы. Надмолекулярные структуры на основе ТР в зависимости от состава могут быть использованы в разработке сенсоров, для фотодинамической терапии и люминесцентной диагностики очагов патологий.

Нами получены супрамолекулярные комплексы ТР с моноламелярными липосомами, мицеллами детергентов, гидрофильными полимерами (поливинил-*N*-пирролидоном, полиэтиленгликолем), белками (альбуминами, коллагенами) и липидные ЛБ-пленки комплексов ТР-белок. Получены данные о стабильности этих систем и определены их фотофизические свойства в зависимости от состава и типа ассоциации ТР. Выявлена зависимость типа фотоактивности ТР от способа агрегации в супрамолекулярных комплексах. В кислородсодержащих системах H-агрегаты ТР и двухпалубные бис-фталоцианинаты проявляют селективную фотоактивность в переносе электрона на O_2 с образованием АФК (триплет-триплетный перенос энергии невозможен). Мономеры и J-агрегаты ТР флуоресцируют, а также могут участвовать в триплет-триплетном переносе энергии с образованием 1O_2 . Конкурирующий перенос электрона в этом случае практически подавлен. J-Агрегаты по спектральным свойствам ($\lambda_{abs}(ТР) = 740-850$ нм, $\tau(^TТР) = 0.7$ мс) превосходно соответствуют требованиям к фотосенсибилизаторам. В ЛБ-пленках рассмотрен перенос энергии в паре «донор – ТП» при комплементарном взаимодействии маркированных белков.

¹ Работа выполнена при финансировании грантом РФФИ № 12-03-01081-а, программой Президиума РАН № 28, проектом МНТЦ № 3910 и Ведущей научной школой (грант № 6605.2012.3)

РЕАЛИЗАЦИЯ ФОРМАТА "ЭЛЕКТРОННЫЙ НОС, ЭЛЕКТРОННЫЙ ЯЗЫК" НА ОСНОВЕ МУЛЬТИСЕНСОРНОГО ИНВЕРСИОННОГО ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ДАТЧИКА.

И.И. Колесниченко*, В.М. Ганшин*, А.Л. Ключев*, А.Н. Доронин*,
В.П. Луковцев*, Е.П. Кантаржи**, В.Н. Андреев*.

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

***Москва, Российский национальный исследовательский
медицинский университет имени Н. И. Пирогова*

Направление «Электронный нос» в целом развивалось на основе ряда фундаментальных принципов, имеющих отношение к функционированию обонятельной системы млекопитающих. При использовании устройства формата «Электронный нос, Электронный язык» каждому анализируемому веществу соответствует некоторая характерная картина откликов мультисенсорной системы, позволяющая дискриминировать различные вещества (или смеси веществ) путем сравнения их «N-мерных образов» с заранее сформированной базой данных. Возможность правильной распознавания обусловлена снижением размерности образа, предваряющем дискриминационный анализ.

В исследованиях использовался электрохимический мультисенсорный анализатор «Трапедия-10», разработанный в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (Рис. 1). Принцип действия прибора основан на инверсионной вольтамперометрии.

В основу работы прибора положен новый подход, заключающийся в использовании электрохимической тест-системы в виде раствора, содержащего набор катионов различных металлов, обладающих различной способностью образовывать комплексные соединения с органическими веществами.

В зависимости от агрегатного состояния исследуемого объекта, его природы и количества исследуемых классов исследованы различные способы пробоподготовки, а также алгоритмы снижения размерности образа.



Рис. 1.Общий вид прибора «Трапедия-10».

САМООРГАНИЗАЦИЯ МАТРИКСНОГО ВИРУСНОГО БЕЛКА М1 ПРИ АДСОРБЦИИ В КИСЛОЙ СРЕДЕ¹

Бревнов В.В.^{1,2}, Инденбом А.В.¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН, 119071, г.

Москва, Ленинский проспект 31, стр. 4

² Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Московский физико-технический институт (государственный университет)", 141700, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский переулок, 9

Матриксный белок М1 формирует каркас вируса гриппа. С внешней стороны к нему примыкает липидный бислой, а с внутренней – рибонуклеопротеиды (РНП), обеспечивающие размножение вируса. Такое положение определяет и функции М1 – формировать защитную оболочку вируса и в нужный момент при понижении рН обеспечивать выход и доставку его генетического материала в клетку-хозяина. Механизм этого процесса до сих пор не установлен.

В данной работе методом поверхностного плазмонного резонанса (ППР) исследована особенность формирования адсорбированного слоя белка М1 на поверхности, моделирующей клеточную мембрану при рН=4. Для этого использовался химически привитый к золоту слой молекул карбоксигексадекантиола. Зафиксировано уменьшение со временем доли белка, обратимо связанного с поверхностью, и сделан вывод о многоточечном характере его адсорбции. Обнаружено увеличение количества необратимо адсорбированного белка с ростом его концентрации в растворе от 50 до 1000 нМ, причем в каждом случае он формировал сплошной слой, так что введение его дополнительной порции уже не приводило к дальнейшему росту сигнала ППР. Сделанные оценки показали, что в концентрированных растворах латеральные размеры белка в таком поверхностном мономолекулярном слое близки к известным из литературы, а в разбавленных – могут увеличиваться вдвое. Эти результаты коррелируют с недавно обнаруженным уменьшением толщины белкового каркаса вирионов при понижении рН.

На основании полученных данных сделан вывод о том, что в кислой среде происходит самоорганизация мономолекулярного слоя белка М1, который за счет своей частично разупорядоченной структуры и многоточечного связывания с поверхностью формирует на ней сплошное покрытие, расплаываясь в зависимости от условий адсорбции.

¹ Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (№ 11-03-00798 и 11-04-01001), ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009–2013 годы (Соглашение № 8166, госконтракт № 14.740.11.1409) и Программы Президиума РАН "Молекулярная и клеточная биология"

ТОНКИЕ ПЛЕНКИ ДИОКСИДА ОЛОВА, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОРФИРИНАМИ И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСАМИ, ДЛЯ АНАЛИЗА ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Н.В. Коновалова,^а М.А. Савко,^а А.М. Гуляев,^б Н.Н. Глаголев,^в
А.Б. Соловьева^в

^аМосковский государственный университет технологий и оборудования химической промышленности им.

М.В.Ломоносова, 119571 Москва, просп. Вернадского, 86

^бНаучно-исследовательский университет «Московский энергетический институт»,
111250 Москва, ул. Красноказарменная, 14

^вИнститут химической физики имени Н.Н. Семенова РАН,
119991 Москва, ул. Косыгина, 7

Разработка химических сенсоров для анализа состава воздушных сред представляет собой мультидисциплинарное исследование, включающее тщательный дизайн каждого из компонентов сенсорного устройства и интеграцию их в единую схему для достижения высокой эффективности и достоверности результатов. Ключевая стадия этого процесса заключается в рациональном выборе и получении чувствительного слоя, поскольку такие важные свойства сенсора, как чувствительность и селективность, сильно зависят от характеристик чувствительного слоя, взаимодействующего с молекулами анализируемых веществ. Оптимальными для применения в сенсорных устройствах характеристиками обладают гибридные материалы, в которых комбинируются неорганический и органический чувствительные компоненты. Так, модификация поверхности газочувствительных слоев полупроводниковых металлооксидных сенсоров на основе ZnO и SnO₂ порфиринами приводит к снижению температурного порога чувствительности и повышению избирательности сенсорного отклика на введение летучих органических веществ (ЛОВ) в воздушную среду.

Цель представляемой работы заключалась в модификации поверхности полупроводниковых тонкопленочных сенсоров на основе SnO₂ порфиринами (5,10,15,20-тетрафенилпорфирином (TPP), 5,10,15,20-тетра-(*n*-метокси-фенил)порфирином (TMPP)), их палладиевыми и медными комплексами, и изучении влияния такой модификации на эффективность определения ЛОВ – этанола, бензола, ацетона и др. Было обнаружено, что напыление порфиринов и металлопорфиринов на поверхность газочувствительных слоев сенсоров приводит к изменению их чувствительности в области малых концентраций (особенно это выражено для сенсоров, модифицированных PdTMPP), причем характер этих изменений зависит от структуры порфирина. Различное влияние порфиринов на чувствительность сенсоров по отношению к одним и тем же ЛОВ дает возможность использовать систему из нескольких сенсоров для избирательного определения конкретного ЛОВ в смеси. Методом атомно-силовой микроскопии определены рельефы поверхности напыленных слоев порфиринов и их металлокомплексов.

ОСОБЕННОСТИ САМООРГАНИЗАЦИИ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА С МЕЗО-(МОНО(ДИАЛКОКСИФОСФОРИЛ))ПОРФИРИНАМИ¹

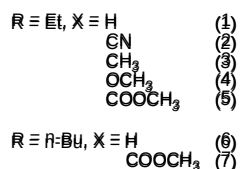
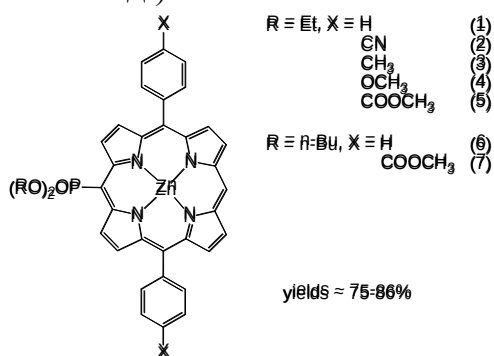
Ю.Ю. Енакиева^a, С.Е. Нефедов^b, Ю.Г. Горбунова^{a,b}, К.П. Бирин^a,
А.Ю. Цивадзе^{a,b}, А.Г. Бессмертных-Лемён^c, Р. Гилар^c

^aФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр-т, д. 31, Москва, 119071, Россия

^bФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, д. 31, Москва, 119991, Россия

^cUniversité de Bourgogne, ICMUB (UMR CNRS 5260), 9 Avenue Alain Savary, BP 47870, 21078 Dijon Cedex, France

Эффективность работы искусственных фотосинтетических систем на основе функционализированных порфиринов металлов зависит от взаимного расположения и самоорганизации хромофорных единиц в таких ансамблях. Поэтому изучение особенностей супрамолекулярной самосборки таких строительных блоков в высокоупорядоченные ансамбли различной архитектуры является важной научной задачей, позволяющей значительно улучшать фотофизические характеристики систем на основе металлопорфиринов (оптические и электрохимические свойства, перенос энергии и т.д.).



В данной работе разработан подход к получению мезо-(моно-(диалкоксифосфорил))-порфиринов цинка (**1-7**). Показано, что оптимизация условий проведения палладий-катализируемой реакции кросс-сочетания^[1,2] приводит к получению целевых соединений с высокими выходами (75-86%). Для комплексов (**1-6**) определены оптимальные условия выращивания

монокристаллов и с помощью метода РСА расшифрованы их структуры. Показано, что самоорганизация комплексов цинка с мезо-(моно-(диалкоксифосфорил))порфирином зависит от природы периферийных заместителей фенильных колец. Так, соединения (**1,2,6**) в кристалле образуют 1D координационный полимер. Соединения (**3-5**), содержащие в своем составе объемные заместители, формируют супрамолекулярный тетрамер. Образование супрамолекулярных агрегатов на основе данных соединений в растворах было подтверждено методами электронной спектроскопии поглощения и ЯМР.

[1] Enakieva Y.Y., Bessmertnykh A.G., Gorbunova Y.G., et. al. Org. Lett., 2009, 11, 3842-3845.

[2] Kadish K.M., Chen P., Enakieva Y.Y., Nefedov S.E., Gorbunova Y.G., Tsivadze A.Y., Bessmertnykh-Lemeune A., Stern C., Guillard R. J. of Electroanalytical Chemistry, 2011, 656, 61-71.

¹ Работа выполнена в рамках Русско-французской совместной лаборатории "LAMREM" и при финансовой поддержке фондов РФФИ (№ 12-03-93110), CNRS и программ Российской Академии наук.

СПЕКТРОСКОПИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ

Райтман О.А.

ИФХЭ РАН 119071, Москва, Ленинский просп., 31-4, pcss_lab@mail.ru

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

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНОИДОВ С АКТИЛОКСИБЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ И ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Ф.А. Колоколов, А.А. Прудченко, И.Н. Репина, П.С. Токаренко,
Т.А. Харичкина, А.А. Николаев

Кубанский государственный университет, г. Краснодар

Как известно, комплексные соединения европия(III) и тербия(III) с ароматическими карбоновыми кислотами обладают эффективной люминесценцией в видимой области, высокой термо- и фотостабильностью, однако эти соединения, как правило, обладают низкими летучестью и растворимостью и при получении тонкопленочных материалов на их основе возникают определенные трудности. Введение в ароматическое кольцо алкильного заместителя с количеством атомов углерода, больше восьми, должно привести к увеличению растворимости комплексов в органических растворителях, что открывает перспективу получения тонких пленок методами центрифужного полива (Spin Coating), струйной печати и по технологии Ленгмюра-Блоджетт.

В связи с этим нами были получены орто- и пара-изомеры октилокси- и додецилоксибензойных кислот, а также их комплексные соединения с гадолинием(III), европием(III) и тербием(III) состава LnL_3 . По спектрам флуоресценции комплексов гадолиния(III) определены энергии триплетных уровней лигандов и установлено, что их значения оптимальны для переноса энергии возбуждения на ионы Eu^{3+} и Tb^{3+} , что подтверждается экспериментальными спектрами люминесценции. Наибольшая интенсивность люминесценции наблюдается в случае комплексного соединения тербия(III) с пара-октилоксибензойной кислотой (TbL_3).

Для данного комплекса определены оптимальные параметры получения тонких пленок методом Spin Coating, при этом образуется равномерная аморфная пленка толщиной 143 ± 4 нм.

Изотермы сжатия монослоев TbL_3 имеют классический профиль, с хорошо выраженной кристаллической фазой и высоким давлением коллапса. По результатам анализа изотерм сжатия данных монослоев получена зависимость площади, приходящейся на молекулу комплекса в монослое (A_0) от объема наносимого раствора. Было показано, что с увеличением объема наносимого раствора A_0 уменьшается, что указывает на образование в монослое 3D ассоциатов. Значения коэффициента переноса при переносе первого монослоя TbL_3 оказались больше 1, что указывает на вероятную кристаллизацию монослоя в мениске и перенос кристаллов комплексного соединения на подложку. Далее, с увеличением числа слоев значение коэффициента переноса уменьшается, что связано с нехваткой вещества на поверхности субфазы для покрытия всей площади подложки.

ПОЛУЧЕНИЕ И УПРАВЛЕНИЕ МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Соколов М.Е., Беспалов А.В., Самойленко А.О., Есауленко Е. А.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар
sokolovme@mail.ru

В настоящее время в области композитных материалов большое внимание уделяется полимерным нанокompозитным магнитным системам, содержащим в качестве магнитных включений наночастицы металлов. Важным аспектом создания качественных магнитных полимерных материалов является возможность целенаправленного управления их свойствами. Одним из способов регулирования магнитных свойств нанокompозитных полимерных материалов является оказание в процессе их получения целенаправленного воздействия различными физическими факторами (магнитными полями (МП), температурой, ультразвуком и т.д.). Влияния подобных факторов на структурные и магнитные свойства магнитных нанокompозитных полимерных материалов позволяет улучшать их практически важные свойства, а также выявлять эксплуатационные характеристики материалов и устройств на их основе.

Целью работы было изучение влияния МП заданной ориентации и напряженности на процесс формирования упорядоченных ансамблей наночастиц кобальта в структуре полимерных матриц на основе политетрафторэтилена при химическом восстановлении имплантированных в структуру полимерной матрицы, ионов кобальта (II).

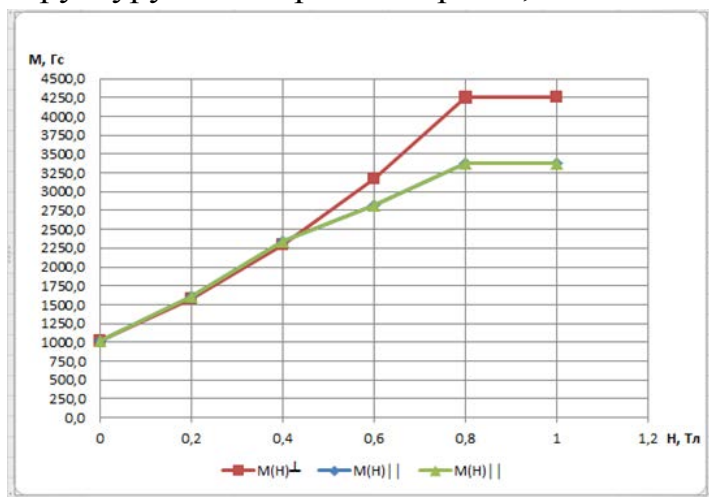


Рис. 1. Зависимости эффективной намагниченности нанокompозитных полимерных материалов от напряженности приложенного магнитного поля.

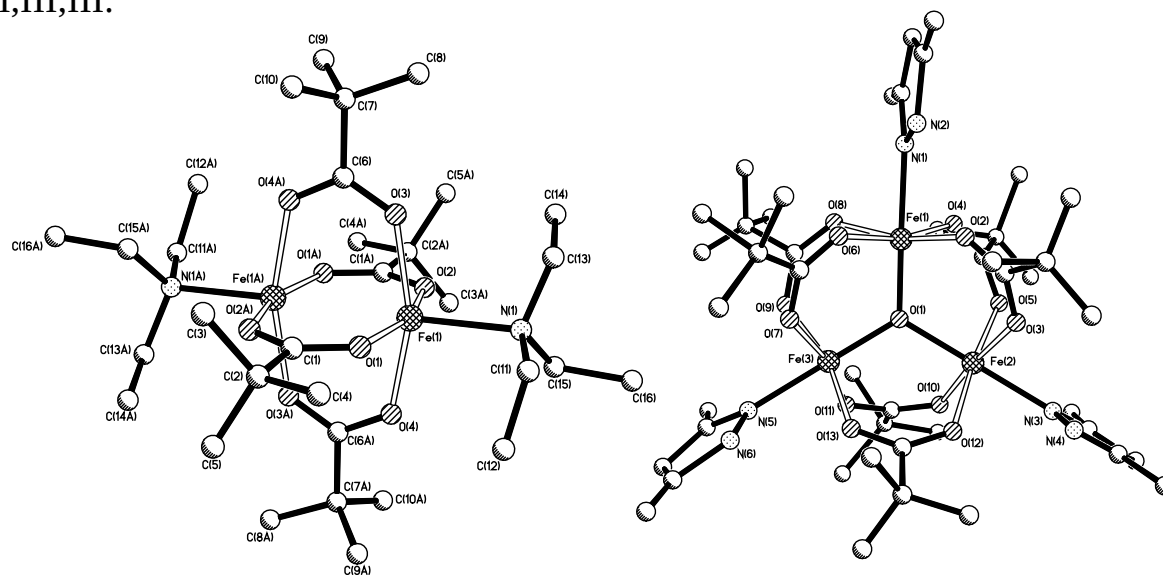
В результате исследований было обнаружено, что наложение МП в процессе синтеза нанокompозитных полимерных материалов методом химического восстановления имплантированных ионов Co^{2+} , приводит к структурной организации наночастиц кобальта в объеме приповерхностного слоя, а также к увеличению их эффективной намагниченности (Рис. 1), которая линейно возрастает с увеличением напряженности МП вплоть до 0,8 Тл. Наблюдаемое увеличение эффективной намагниченности полученных нанокompозитных полимерных образцов связано с увеличением магнитной упорядоченности в образцах при наложении внешнего МП.

ГЕТЕРОФАЗНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БИЯДЕРНОГО ПИВАЛАТА ЖЕЛЕЗА(II)¹

М.А.Уварова, С.Е.Нефедов

Институт общей и неорганической химии им.С.Н. Курнакова Российской
академии наук, Москва, Россия
snef@igic.ras.ru

При взаимодействии раствора NaOOCBu^t в воде с раствором Et_3N в бензоле с последующим добавлением FeCl_2 в абсолютных условиях при комнатной температуре обнаружено образование в бензоле желто-зеленого раствора. После разделения в делительной воронке водной и бензольной фазы, концентрирования бензольного раствора и охлаждения до 5°C получены монокристаллы биядерного комплекса $\text{Fe}_2(\mu\text{-OOCBu}^t)_4(\text{NEt}_3)_2$ ($\text{Fe}\dots\text{Fe}$ 2.8611(7)Å, Fe-O 2.048(2)-2.054(2)Å, Fe-N 2.193(2)Å). При замене триэтиламина на 3,5-диметилпиразол (Hdmpz) в аналогичной реакции выделены красные кристаллы трехядерного оксо-комплекса $\text{Fe}_3(\mu\text{-OOCBu}^t)_6(\mu\text{-O})(\text{Hdmpz})_3$ ($\text{Fe}\dots\text{Fe}$ 3.2641(9)-3.3332(10)Å, Fe(2)-O(1) 1.966(4), Fe-O(1) 1.844(5), 1.896(5)Å), в котором атомы железа имеют степени окисления II,III,III.



¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 11-03-00824, 11-03-01157, 12-03-31339), Президиума и отделения химии и наук о материалах Российской академии наук, а также Совета по Грантам Президента Российской Федерации (МК-4452.2013.03)

ФОРМИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ НИТРАТА КАЛИЯ ИЗ ОБРАТНОМИЦЕЛЛЯРНЫХ СИСТЕМ TERGITOL NP-4 И АОТ

Д.И. Бекетова, Демидова М.Г., Подлипская Т.Ю., А.И. Булавченко

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

Изотермическая массовая кристаллизация является простым и доступным способом получения разнообразных порошковых материалов с частицами заданного размера. При кристаллизации водорастворимых солей чаще всего пересыщение достигается испарением растворителя – воды. Перспективным вариантом развития массовой кристаллизации является использование вместо обычных водных растворов эмульсий и микроэмульсий различного типа: прямых, обратных и множественных. Применение более сложных структурно-организованных систем оправдано с двух позиций: во-первых, за счет уменьшения содержания воды сокращается время кристаллизации; во-вторых, эмульсионные капли создают ограничивающий объем и позволяют регулировать размер и морфологию образующихся кристаллов.

Целью данной работы было получение ультрадисперсных порошков методом изотермической микроэмульсионной массовой кристаллизации и исследование механизма образования и роста кристаллов солей. В ходе работы исследовали микроэмульсии, содержащие в качестве ПАВ неионный Tergitol NP-4 и анионный АОТ. В обратномицеллярных и водных растворах с инъецированной солью нитрата калия исследовали скорость испарения воды и изменение гидродинамического диаметра с помощью метода ИК-Фурье и фотон-корреляционной спектроскопии. Для полученных микроэмульсий и водных растворов нитрата калия были рассчитаны следующие параметры: скорость испарения воды (2.6-7.4 мкл/мин), гидродинамический диаметр (3.5-10 нм), содержание воды, ионов K^+ и Na^+ с помощью методов ИК-Фурье, фотон-корреляционной спектроскопии и пламенной фотометрии. В простых и смешанных мицеллах были получены порошки нитрата калия. Выявлено, что в простых мицеллах образуются частицы трубчатой структуры микронного размера; добавление в систему АОТ приводит к расщеплению трубок и образованию частиц типа вискеров с толщиной 0.2-0.5 мкм и длиной 5-10 мкм.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ АКРИЛОНИТРИЛА И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ФОРМИРОВАНИИ ПОЛИСОПРЯЖЕННОЙ СИСТЕМЫ ПРИ ИК-ПИРОЛИЗЕ

Ю.В. Костина¹, Е.В. Черникова², А.А. Баскаков¹, С.М. Кишилов²

¹*Учреждение Российской академии наук Институт нефтехимического синтеза имени А. В. Топчиева РАН, 119991 Москва, Ленинский пр., 29.*

²*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет, 119991 Москва, Ленинские горы.*

Термическое поведение и структура полисопряженной системы (ПСС) – первой стадии формирования графитоподобной структуры при низкотемпературном пиролизе сополимеров акрилонитрила (АН) – определяется природой и содержанием сомономеров, характером распределения мономерных звеньев в цепи, композиционной однородностью сополимеров, их молекулярной массой и молекулярно-массовым распределением. Основным методом получения сополимеров акрилонитрила является классическая радикальная полимеризация, при которой невозможно контролировать композиционную однородность, а следовательно, и структуру полимерной цепи и молекулярно-массовые характеристики полимеров. Эти проблемы могут быть решены использованием псевдоживой радикальной полимеризации, основанной на замене реакции квадратичного обрыва радикалов роста их обратимыми реакциями обрыва или передачи цепи со специально введенными добавками.

В настоящей работе псевдоживой радикальной полимеризацией получены сополимеры АН с малыми добавками (до 10 мас. %) виниловых мономеров (стирола, алкилакрилатов и акриламида) в присутствии агентов обратимой передачи цепи. Изучено их термическое поведение в инертной и воздушной атмосфере.

Методом ИК-микроскопии показано влияние сомономера на конформационную структуру сополимеров, и установлено, что такое изменение конформационной структуры определяет различия в термическом поведении сополимеров и строении ПСС.

РАЗЛИЧНЫЕ ТИПЫ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ ОДНОГО ЛИГАНДА ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ КАТИОНОВ РТУТИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ¹

Е.В. Ермакова^{1,3}, А.Г. Бессмертных-Лемён², Р. Гиляр², В.В. Арсланов¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН, Москва, pcss_lab@mail.ru

²Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne (ICMUB), CNRS, Dijon, France, roger.guilard@u-bourgogne.fr

³Студент ВХК РАН

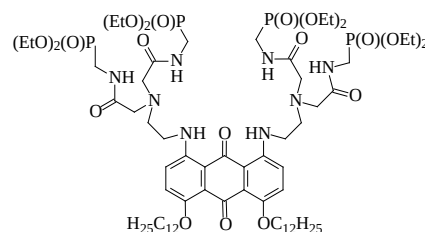
Ртуть является одним из наиболее ядовитых и токсичных металлов, способных нанести непоправимый вред окружающей среде и здоровью человека. Основной вклад в ухудшение экологической обстановки вносят природные источники, однако в последнее время сохраняется устойчивая тенденция существенного увеличения доли ртути, попадающей в окружающую среду в результате деятельности человека.

Необратимые биохимические изменения в организме могут вызвать даже небольшие количества ртути. Поэтому существует настоятельная необходимость создания простых недорогих датчиков для определения низких концентраций ртути. В настоящей работе эта задача решается с помощью монослоев и пленок Ленгмюра-Блоджетт синтезированного нами ранее колориметрического хемосенсора **1**[1], демонстрирующего высокую селективность

и чувствительность к катионам ртути в водных растворах. Показано, что в тонкопленочных структурах обоих типов хромофор **1** сохраняет свои аналитические способности и обеспечивает по сравнению с раствором увеличение предела обнаружения катионов ртути на порядок. Причем этот высокий показатель сохраняется в присутствии 14 катионов (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} и др.). Наряду с этим, в настоящей работе предложено использовать хемосенсор **1** в виде полимерных пленок в пеналах и бумажных тест-полосок. Сенсорные пленки и тест-полоски на основе лиганда **1**, сочетая в себе селективность, высокую скорость отклика, доступность и простоту применения, могут быть использованы для визуального определения катионов ртути в водном растворе с концентрацией до $0,01 \text{ mM}^2$.

Литература.

1. E. Ermakova, J. Michalak, M. Meyer, V. Arslanov, A. Tsivadze, R. Guillard, and A. Bessmertnykh-Lemeune, *Org. Lett.*, **2013**, 15, 662–665.



ХЕМОСЕНСОР **1**

¹ Работа выполнена в рамках Ассоциированной Международной Лаборатории CNRS – РАН. Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку работы (Грант 12-03-93105 НЦНИЛ_а)

РЕЗОНАНСНОЕ УСИЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКОГО ОТКЛИКА В ПЛАНАРНОЙ ГИБРИДНОЙ СИСТЕМЕ НА ОСНОВЕ КРАУНЗАМЕЩЕННОГО КОМПЛЕКСА ФТАЛОЦИАНИНА ЦЕРИЯ И НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА

А.И. Жамойтина^а, И.Н. Мешков^а, А.А. Ежов^б, Ю.Г. Горбунова^а,
А.Ю. Цивадзе^а, В.В. Арсланов^а М.А. Калинина^а,

^а *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН,
Москва, Россия, pcss_lab@mail.ru*

^б *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия*

Создание гибридных супрамолекулярных ансамблей с использованием металлокомплексов фталоцианинов благодаря особым физикохимическим свойствам этих соединений (высокая термостойкость и химическая стабильность, лабильная высокоэнергетическая электронная система и варьирующийся набор оптических характеристик) вызывает большой интерес исследователей в связи с дизайном наноразмерных и функциональных материалов. Главная идея данной работы заключается в объединении оптических свойств бис-15-краун-5-фталоцианинат церия (CePc_2) и наночастиц золота в композитной ультратонкой пленке таким образом, чтобы обеспечить резонансное усиление поглощения света органической молекулой в видимой области спектра. Эта идея была реализована в монослоях Ленгмюра-Блоджетт на основе CePc_2 с планарной ориентацией молекул, обеспечивающей максимальное взаимодействие электронной системы верхней палубы с падающим светом. Осаждение наночастиц золота диаметром 20 нм на поверхности такой органической пленки вызывает десятикратное усиление поглощения системы в области 650 нм. Результаты анализа полученных спектров поглощения с помощью математического моделирования и их сравнение с аналогичными пленками различной толщины, а также с ансамблями с перпендикулярной ориентацией CePc_2 прямо указывают на неаддитивное оптическое поведение гибридного ансамбля.

Усиление поглощения в гибридном ансамбле достигается за счет взаимодействия электронной системы металлокомплекса с локализованными поверхностными плазмонами (ПП), возникающими в поверхностном слое частиц, при близком расположении спектральных максимумов поглощения ПП и органической молекулы. Возбуждение резонансного поглощения CePc_2 соответствует увеличению вероятности перехода электрона в металлокомплексе с ВЗМО на НСМО.

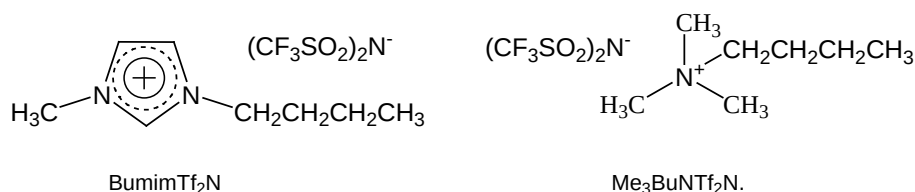
Предложенный подход к созданию гибридных ультратонких пленок с резонансным усилением поглощения в видимой области может быть использован для создания оптических фильтров нового поколения.

ДИЗАЙН И СИНТЕЗ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ *П-ТРЕТ*-БУТИЛТИАКАЛИКС[4]АРЕНА

П.Л. Падня, Р.Р. Даминова, И.И. Стойков

Химический институт им. А.Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет (420008, Казань, ул. Кремлёвская, 18)

Интересной альтернативой классическим растворителям могут стать ионные жидкости – органические соли жидкие при комнатной температуре. Они негорючи, термически устойчивы и нетоксичны. Многие ионные жидкости не смешиваются с водой и практически все прекрасно проводят электрический ток.



Для селективной экстракции ионов металлов в ионные жидкости требуется соответствующий комплексообразующий реагент. Однако основная проблема использования комплексообразующих агентов заключается в их плохой растворимости в ионных жидкостях, и как следствие, низкой концентрации.

Одним из интересных решений является дизайн ионной жидкости на основе тиакаликсарена, модифицированного различными группами, для эффективной и селективной экстракции катионов металлов.

Таким образом, были синтезированы новые производные тиакаликс[4]арена, содержащие амидные и четвертичные аммонийные фрагменты по нижнему ободу. Были получены ионные соединения, имеющие температуру плавления меньше 100 °С. Структура полученных макроциклов была подтверждена рядом физических методов – ИК, ЯМР ¹H, ¹³C спектроскопии, MALDI масс-спектрометрии.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИСЛОЙНОЙ АДсорбции ОБРАТНЫХ МИЦЕЛЛ АОТ НА НАНОЧАСТИЦАХ СЕРЕБРА МЕТОДОМ ФОТОН-КОРРЕЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ¹

П.С. Поповецкий, А.И. Булавченко

ФГБУН ИНХ СО РАН, пр. ак. Лаврентьева, 3, г. Новосибирск.

Структура поверхностного слоя наночастицы в обратномиецеллярных системах является одним из ключевых параметров, определяющих стабильность и влияющих на возможные области применения органоэполей металлов. Однако, описанные в литературе модели структуры наночастицы в растворах ПАВ (наночастица, покрытая монослоем ПАВ) не подвергались экспериментальной проверке ввиду отсутствия подходящей методики определения гидродинамического диаметра наночастиц на фоне избытка «пустых» мицелл ПАВ [1]. В наших работах [2] предложен подход, позволяющий корректно определять эффективный гидродинамический диаметр наночастиц серебра даже на фоне большого избытка «пустых» мицелл ПАВ при помощи метода фотон-корреляционной спектроскопии в рамках моно- и полимодальных анализов автокорреляционной функции. Показано, что при повышении концентрации бис-(2-этилгексил) сульфосукцината натрия (АОТ) до 1 М наблюдается увеличение гидродинамического диаметра наночастиц до 80 нм (среднечисловой гидродинамический диаметр наночастиц в органоэполях с концентрацией АОТ ниже ККМ, определенный методом ФКС, равен 10.3 нм, что соответствует данным электронной микроскопии). Неизменность оптических спектров позволяет предположить, что причиной резкого увеличения гидродинамического диаметра частиц в зоне высоких концентраций ПАВ является адсорбция мицелл на наночастицах металла.

Таким образом, предложена экспериментально подтвержденная модель структуры наночастиц металлов в широком диапазоне концентраций ПАВ (6×10^{-4} – 1 М). Показано, что в зоне высоких концентраций ПАВ, которая как правило используется для микроэмульсионного синтеза наночастиц, адсорбционный слой наночастиц имеет сложную структуру, обусловленную адсорбцией обратных мицелл ПАВ.

Литература.

1. Herrera A.P., Resto O., Briano J.G., Rinaldi C. // Nanotechnology. – 2005. – V. 16. – P. 618-625.
2. Булавченко А.И., Поповецкий П.С. // Журнал физической химии. – 2012. – Т. 86, № 6. – С. 1108-1112.

¹ Работа при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-00092) и Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (государственное соглашение № 8472 от 31 августа 2012 г.).

УПРАВЛЯЕМОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ЭКСИМЕРОВ В УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНКАХ ДИФИЛЬНЫХ ГЕМИЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ¹

Силантьева Д.А.¹, Селектор С.Л.¹, Бакиров А.В.², Щербина М.А.²,
Чвалун С.Н.², Jonusauskas G.³, Арсланов В.В.¹

¹Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва,
Россия, pcss_lab@mail.ru

²Национальный Исследовательский Центр «Курчатовский Институт», Москва,
Россия

³Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine, Bordeaux University, France

Целью данной работы является изучение особенностей структурной организации монослоев Ленгмюра функционализированных гемицианиновых красителей на поверхности воды.

Для монослоев соединений **Хр I**, **Хр II** и **Хр III** (Рис.) на поверхности разбавленных (10^{-4} - 10^{-3} М) водных растворов перхлоратов металлов (К, Ва, Са, Mg) впервые обнаружен обратимый процесс образования эксимеров при сжатии-расширении монослоя. Показано, что зависимость интенсивности флуоресценции эксимеров от концентрации катионов в субфазе носит экстремальный характер. Причем концентрация катионов, соответствующая максимальной эффективности образования эксимеров в монослое, снижается с ростом константы связывания катиона с краун-эфирной группой красителя. Обнаружено, что присутствие хлороформа при контакте красителя с катионами является необходимым условием формирования эксимеров.

С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что пленки Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ), полученные из таких монослоев на твердых подложках, не содержат катионов металлов, т.е. формирование эксимеров в монослое не связано с комплексообразованием.

Изучение кинетики тушения флуоресценции ПЛБ методом время-разрешенной флуоресцентной спектроскопии показало, что флуоресценция мономеров (600 нм) и эксимеров (700 нм) в пленках происходит независимо друг от друга и затухание флуоресценции в обоих случаях не связано с аннигиляцией экситонов. С помощью метода GISAXS установлено, что пленки, перенесенные с растворов перхлоратов металлов, имеют значительно большую степень упорядоченности, чем ПЛБ, перенесенные с поверхности деионизированной воды.

Таким образом, в ходе работы выявлены условия переходов между мономерным и эксимерным состояниями дифильных гемицианиновых красителей в монослое и установлена взаимосвязь между структурой ПЛБ и эффективностью образования эксимеров в них.

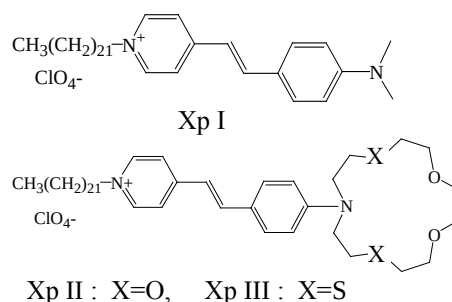


Рис. Хр I и Хр II Хр III

¹ Работа выполнена при поддержке РФФИ (12-03-31361_мол_а) и Программы П8 Президиума РАН

СИНТЕЗ СТЕРЕОИЗОМЕРОВ РЯДА АМИНОАНТРАХИНОНОВ НА ОСНОВЕ *n*-трет-БУТИЛТИАКАЛИКС[4]АРЕНА¹

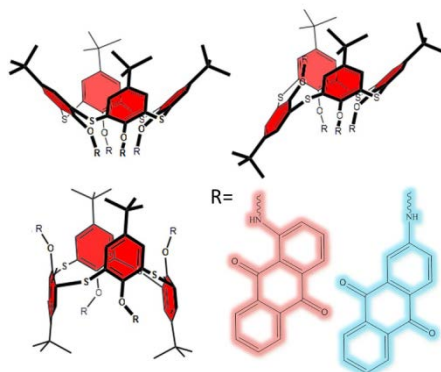
Ситдигов Р.Р., Агафонова М.Н., Мостовая О.А., Стойков И.И.

Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, Казань, Россия

ruzals@gmail.com

Колориметрическое и флуоресцентное распознавание анионов и различных органических кислот превратилось в одну из важнейших исследовательских задач ввиду уникальной роли упомянутых субстратов в промышленных и природных процессах. В связи с этим колориметрические и флуоресцентные хемосенсоры представляют большой интерес благодаря простоте и высокой чувствительности используемых методов [1].

С целью создания новых флуоресцентно-активных производных *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена были синтезированы макроциклы, содержащие амидоантрахиноновые фрагменты. Сочетание в макроциклической структуре стереоизомеров тиакаликс[4]арена (*конус*, *частичный конус*, *1,3-альтернат*) хромофорных антрахиноновых фрагментов с протонодонорными амидными группами и протоноакцепторными карбонильными атомами кислорода открывает перспективы создания высокоэффективных синтетических рецепторов на биологически важные карбоновые кислоты.



Разработан метод синтеза производных *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена, содержащих амидоантрахиноновые фрагменты. Полученные соединения охарактеризованы методами ЯМР ¹H и ¹³C, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного анализа. Комплексообразующая способность синтезированных соединений по отношению к анионам различной геометрии и некоторым органическим кислотам была изучена методом мембранной экстракции. Проведены эксперименты по индуцированному тиакаликс[4]аренами транспорту дикарбоновых, α-гидроксид и α-аминокислот через липофильные жидкие мембраны.

1. V. Bernard. *Methods*, "Molecular fluorescence: principles and applications," 2002, **8**, 381.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы (ГК №16.740.11.0472 от 13 мая 2011 г.), РФФИ (12-03-00252-а).

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ ВКЛЮЧЕНИЯ α - и β -ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ В ПРИСУТСТВИИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ АНИОНОВ¹

Чибунова Е.С., Терехова И.В.

Институт химии растворов имени Г.А.Крестова РАН, г. Иваново

Изучению физико-химических и комплексообразующих свойств циклодекстринов уделяется особое внимание, поскольку эти макроциклические лиганды широко используются в фармацевтике, косметологии и пищевой индустрии в качестве биосовместимых и нетоксичных инкапсулирующих материалов. Применение лекарственных препаратов и биологически активных веществ, капсулированных циклодекстринами, предполагает, что они в виде комплексов включения попадают во внутреннюю среду организма и оказываются под ее влиянием. Однако поведение комплексов включения циклодекстринов в условиях, приближенных к физиологическим, недостаточно полно описано в литературе. Поэтому, цель данной работы состояла в изучении роли некоторых биологически значимых анионов в комплексообразовании циклодекстринов с ароматическими карбоновыми кислотами, являющимися лекарственными препаратами и витаминами группы В.

В докладе приводятся и обсуждаются данные по комплексообразованию α - и β -циклодекстринов с бензойной, аминобензойными и никотиновой кислотами в воде и в растворах неорганических солей (KCl, KBr, KH_2PO_4 и K_2SO_4). Показано, что циклодекстрины образуют с рассматриваемыми кислотами комплексы включения состава 1:1, устойчивость которых изменяется при добавлении солей. Выявлено, что катионы K^+ не включаются в полость циклодекстринов и не образует устойчивых ионных пар с карбоксильной группой кислот. Поэтому, солевые эффекты определяются влиянием неорганических анионов, которые способны проникать в полость макроциклов и, таким образом, конкурировать с молекулой кислоты за связывание с циклодекстринами. Степень проявления солевых эффектов зависит от природы и сольватации анионов в водном растворе, а также от размеров молекулярной полости циклодекстринов.

¹ Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №12-03-97516-р_центр_а)

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ПИРЕНОВЫХ ЗОНДОВ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ И СМЕШАННЫХ МОНОСЛОЕВ ЛЕНГМЮРА¹

Т.А. Шерстнева, В. В. Арсланов.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН,
Москва, Россия*

pcss_lab@mail.ru

Известно, что монослои Ленгмюра широко используются в качестве моделей мицелл, везикул и других моно- и полислойных структур при анализе процессов латеральной диффузии, липидного обмена в везикулах, фазового разделения в бислойных мембранах. Исследования этих и других процессов, определение структуры монослоя проводятся с использованием фоточувствительных зондов, изменение спектральных характеристик которых дает информацию о поведении систем. Одним из наиболее широко используемых зондов является пирен, а также модифицированные пиреном молекулы жирных кислот и фосфолипидов. До сих пор в литературе отсутствовали сравнительные исследования этих флуоресцентных меток. Важность решения этой задачи следует из того, что определяемые с помощью зондов характеристики указанных систем существенно зависят не только от полярности среды, совместимости компонентов, наличия тушителей, но и от строения самого зонда, даже если его количество в системе минимально.

В связи с этим в настоящей работе в качестве зондов использовали две жирных кислоты - 4-(1-пирен)бутановая) и 12-(1-пирен)додекановая, в которых пиреновая группа расположена в ω -положении углеводородных цепей, имеющих различную длину, и н-гексадецилпирен-1-сульфонамид с пиреновым фрагментом, локализованным в полярной части молекулы.

Впервые рассмотрены вопросы получения истинных (молекулярных) водных растворов меченных пиреном дифильных кислот из их растворов в различных органических растворителях. Показано, что для водно-этанольных растворов этих кислот при определенном соотношении растворителей флуоресценция мономерной формы возрастает в 5 раз по сравнению с раствором в чистом спирте.

Также рассмотрено поведение индивидуальных и смешанных монослоев трех дифильных зондов со стеариновой кислотой. Спектры поглощения и флуоресценции монослоев трех соединений, записанные *in situ* в процессе сжатия, вместе с изотермами поверхностное давление-площадь монослоя позволили описать структурные превращения молекул в монослоях и определить фазовые состояния монослоев и области перехода между ними.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (Программа П8(5) и РФФИ (Проект 13-03-12473_офи_м2)

РОЛЬ КИСЛОРОДА ВОЗДУХА В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ ДВУХПАЛУБНЫХ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ ЛАНТАНИДОВ В РАСТВОРАХ И НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ¹

Шокуров А.В., Селектор С.Л., Арсланов В.В., Ревина А.А.,
Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю.

Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
e-mail: cotique@gmail.com

Сэндвичевые фталоцианинаты лантанидов обладают особыми физико-химическими свойствами, одним из которых является редокс-мультистабильность. Реализация основанных на этом принципе многоступенчатых переключений в молекулярных устройствах требует понимания процессов, контролирующих превращения комплекса при электрохимических переходах, как в растворе, так и в пленке на поверхности твердого электрода. В данной работе исследованы незамещенные и краун-замещенные двухпалубные фталоцианинаты празеодима, тербия, лютеция, а также церия, который в подобных комплексах способен изменять свое валентное состояние (III/IV), что добавляет еще один редокс-процесс в схему электрохимических превращений комплекса. Установлено, что присутствие кислорода воздуха в растворах сэндвичевых фталоцианинатов лантанидов в хлороформе практически не влияет на спектры поглощения исследуемых комплексов. Это исключает возможность образования каких-либо устойчивых соединений с кислородом в электрохимически нейтральных условиях. Проведенные спектроэлектрохимические исследования показали, что при восстановлении и растворов, и пленок комплексов в присутствии кислорода воздуха, имеет место некоторый побочный процесс, по-видимому, связанный с образованием кислородных комплексов. Установлено, что наличие краун-заместителей в макроцикле облегчает образование комплексов фталоцианинатов с кислородом в растворе. Причем спектральные изменения, соответствующие переходу сэндвичевых комплексов в восстановленное состояние, при электрохимическом восстановлении растворов фталоцианинатов лантанидов в присутствии кислорода воздуха начинаются только при потенциалах, близких к потенциалам разложения известных пероксосоединений и гораздо более отрицательных, чем потенциалы, соответствующие восстановлению исследуемых фталоцианинатов по данным ЦВА. В условиях отсутствия кислорода воздуха (в атмосфере гелия) полосы поглощения восстановленных форм всех фталоцианинатов появляются в электронных спектрах растворов при потенциалах первого катодного пика ЦВА. Полученные результаты указывают на то, что процесс каталитического восстановления кислорода "конкурирует" с процессом образования восстановленной формы фталоцианинатов как в растворах, так и в высокоорганизованных ПЛБ.

¹ Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 13-03-00677 а) и Президиума РАН (Программа П8(5))

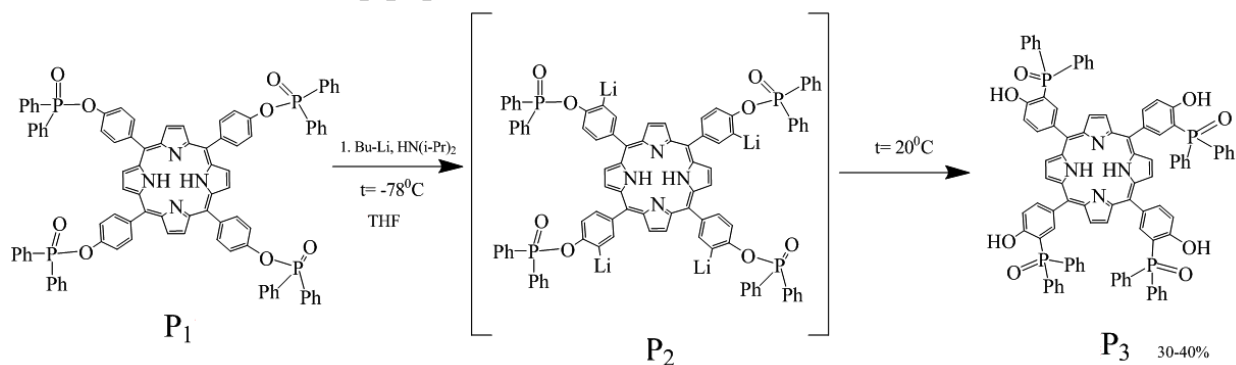
СИНТЕЗ НОВОГО ТЕТРАФОСФОРИЛСОДЕРЖАЩЕГО ПОРФИРИНА¹

Н.А. Шокурова*, В.Е. Баулин*, **, А.Ю. Цивадзе*

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский пр., 31, корп. 4

**Институт физиологически активных веществ РАН, 142432, г.Черноголовка, Северный проезд, 1
e-mail: kennynat13@gmail.com

Известно, что введение в молекулу тетрапирролов периферических заместителей является эффективным инструментом получения соединений с заданными физико-химическими свойствами. В последние годы в литературе появились работы, посвященные исследованию координационных и спектральных свойств мезо-дифосфорилзамещенных порфиринов.¹ В настоящей работе впервые синтезирован тетразамещенный порфирин (P3), в мезо-положения которого введены фрагменты орто-дифенилфосфорилфенола, комплексы которого с Tb³⁺ являются перспективными компонентами при разработке OLED.² В качестве исходного соединения использовался синтезированный нами ранее порфирин (P1), в мезо-положениях которого находятся фрагменты арилового эфира дифенилфосфиновой кислоты. Взаимодействие P1 с диизопропиламидом лития в ТГФ при -78 °С приводит к образованию промежуточного тетралитиевого производного (P2), которое при повышении температуры перегруппировывается в целевой порфирин P3 с выходом 30-40%.



Полученное соединение выделено дробной кристаллизацией и охарактеризовано на основании данных элементного анализа, методов ЯМР ¹H, ³¹P, ЭСП-спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии.

1. K.M. Kadish et al. Journal of electroanalytical chemistry, 656, 2011, p 61-71.

2. S. Shuvaev et al. Inorganic chemistry communications, 20, 2012, p73-76.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов»

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ПЛЕНКАХ ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ СЭНДВИЧЕВЫХ КРАУН-ФТАЛОЦИАНИНАТОВ ЛАНТАНИДОВ¹

Morote F.¹, Шокуров А.В.², Селектор С.Л.², Cohen-Bouhacina T.¹, Grauby-Heuwang C.¹, Зайцева А.В.², Арсланов В.В.², Горбунова Ю.Г.², Цивадзе А.Ю.²

*Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
Le Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine, Université Bordeaux, France,
e-mail: pcss_lab@mail.ru*

Сэндвичевые фталоцианинаты лантанидов привлекают внимание исследователей по ряду причин, среди которых можно выделить особые физико-химические и электрохимические свойства, а также способность к сборке супрамолекулярных колончатых структур. Однако до настоящего времени подобные структуры в 2D системах практически не были изучены.

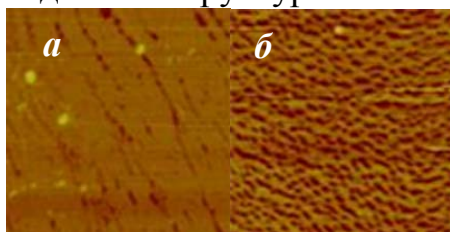


Рис. 1. Структура пленок полученных при (а) 20 и (б) 35 мН/м (2х2 мкм)

В настоящей работе методом атомно-силовой микроскопии в полу-контактном режиме проведено исследование структуры однослойных пленок Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ). Показано, что поверхностное давление, при котором пленка переносилась на твердую подложку, играет важную роль в морфологии получаемых ПЛБ (Рис. 1). С ростом давления растет плотность упаковки фибриллярных агрегатов и количество дефектов, связанных с коллапсом монослоя и образованием на поверхности пленки кристаллоподобных кластеров. С помощью scratch-метода установлено, что области между дефектами представляют собой довольно однородную пленку бисфталоцианината, упакованную в виде связей колончатых агрегатов, лежащих параллельно поверхности подложки. Такая фибриллярная структура характерна для пленок, полученных как из индивидуальных монослоев комплекса, так и из смешанных монослоев, содержащих разбавитель (Рис. 2). Показано, что повышение содержания разбавителя (стеариновой кислоты (St)) в монослое ведет к формированию в получаемых ПЛБ более плотноупакованных упорядоченных ячеистых структур, в которых сетка из связей колончатых агрегатов окружена буферными прослойками разбавителя.

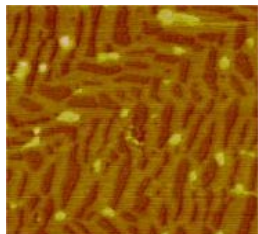


Рис. 2. Структура смешанной пленки 1:25St (0,5х0,5 мкм)

Очевидно, что формирование таких протяженных сеток связано со стекинг-взаимодействиями между плоскостями дискотических молекул, интенсивность которых значительно выше интенсивности латеральных взаимодействий между отдельными стеками и их связками. Повышение давления переноса сопровождается выжиманием фталоцианиновой сетки на подслой стеариновой кислоты и при давлениях выше 30 мН/м ведет к росту дефектности пленки.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-00677 а) и Президиума РАН (Программа сотрудничества между РАН и НЦНИ Франции)

МЕТОД АСМ В ИССЛЕДОВАНИИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МИТОХОНДРИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ.

Албантова А.А., Бинюков В.И., Миль Е.М., Жигачева И.В.

Институт Биохимической физики РАН им. Н.М. Эмануэля.

В работе изучено воздействие стимулятора роста растений мелафена на архитектуру и размерные параметры митохондрий проростков гороха, в условиях сочетанного воздействия холода и засухи методом атомно-силовой микроскопии. Препарат мелафен оказался сходен по эффективности действия с природными фитогормонами, такими как кинетин. Мелафен используется в с/х при обработке семян растений в низких концентрациях 10^{-10} М - 10^{-11} М. Мы исследовали влияние комбинированного действия недостаточного увлажнения и умеренного охлаждения до 10 - 14 °С, и предварительной обработки гороха регулятора роста растений мелафеном (меламинавая соль фосфорной кислоты) на АФМ изображение изолированных митохондрий 5-ти дневных проростков гороха.

Митохондрии из среды выделения сорбировали на отполированную поверхность гидрофилированного кремния. Впоследствии проводили измерения методом АСМ на приборе SOLVER P47 SMENA, на частоте 150 кГц в полуконтактном режиме. Обнаружено, что воздействие на проростки гороха недостаточного увлажнения в сочетании с умеренным охлаждением приводит к появлению крупных неделящихся митохондрий. При этом существенно увеличивается длина и объем митохондрий, а делящихся митохондрий в среде не обнаруживается. В то же время показано, что замачивание семян в растворе мелафена в концентрации $2 \cdot 10^{-12}$ М предотвращает изменения в морфологии митохондрий. Размер и форма митохондрий практически не изменялись и приближались к контрольным значениям, появлялось значительное количество делящихся митохондрий. Предполагается, что действие мелафена, может быть обусловлено предотвращением нарушений энергетических процессов, в частности, дыхания и фотосинтеза. Ранее было показано, что препарат в большей степени оказывал влияние на фотосинтез.

Нами было показано, что сочетание эффектов умеренного охлаждения и недостатка влаги в клетках проростков гороха может увеличить генерацию АФК (активных форм кислорода), а, следовательно, и активировать ПОЛ, что приводит к изменениям в морфологии митохондрий. Так, интенсивность флуоресценции продуктов перекисного окисления липидов увеличивалась в 3 и 2,5 – раза по отношению к контролю. Замачивание семян в 10^{-12} М растворе мелафена снижало содержание продуктов перекисного окисления липидов в мембранах митохондрий. Можно предположить, что защитное действие препарата, связано, в том числе с его антиоксидантными свойствами.

САМОСБОРКА НАНОРАЗМЕРНЫХ АГРЕГАТОВ НА ОСНОВЕ КАЛИКС[4]АРЕНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЧЕТВЕРТИЧНЫЕ АММОНИЙНЫЕ ФРАГМЕНТЫ, И ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ¹

Е.А. Андрейко, П.Л. Падня, И.И. Стойков

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, 420008, Казань, ул. Кремлевская, 18

E-mail: melange2004@mail.ru

Создание самособирающихся наночастиц для целенаправленного распознавания субстратов является одним из бурно развивающихся направлений исследований на стыке супрамолекулярной химии и нанотехнологии. Структура и свойства супермолекул и супрамолекулярных ансамблей могут быть заложены при ковалентном синтезе рецепторов. Дизайн синтетических рецепторов, способных к распознаванию различных типов «гостей», востребован при конструировании сенсоров, катализаторов, биомиметических систем, селективных экстрагентов, систем доставки лекарственных веществ.

Целью работы является установление закономерностей образования наноразмерных частиц на основе новых синтетических рецепторов, содержащих амидные, третичные аминные и четвертичные аммонийные фрагменты, и таких субстратов, как дикарбоновые (щавелевая, малоновая, янтарная) и аминокислоты (DL-аланин, DL-валин, DL-лейцин, DL-аспарагиновая и DL-глутаминовая кислоты), в водной фазе.

Методом УФ-спектроскопии показана способность полученных макроциклов взаимодействовать с дикарбоновыми и аминокислотами. Показано, что наиболее эффективное взаимодействие *n*-трет-бутилтиакаликс[4]аренов происходит с щавелевой кислотой. Установлено, что наличие в структуре аминокислоты дополнительных центров связывания оказывает незначительное влияние на эффективность взаимодействия с макроциклами. Методом динамического светорассеяния показана способность макроциклов образовывать супрамолекулярные агрегаты с дикарбоновыми и аминокислотами. Установлено, что для формирования самоассоциатов необходимо наличие в структуре рецептора достаточно объемных алкильных или арильных заместителей при аммонийном атоме азота. Показано, что при взаимодействии макроциклов с дикарбоновыми кислотами (щавелевой, малоновой, янтарной) с увеличением размера субстрата происходит уменьшение размера супрамолекулярных частиц.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (12-03-31137 мол_а), программы Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых и ведущих научных школ Российской Федерации - стипендии Президента Российской Федерации (СП-1753.2012.4).

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ САМОСБОРКА НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ *п*-ТРЕТ-БУТИЛТИАКАЛИКС[4]АРЕНОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛЮМИНОФОРАМИ¹

Е.А. Андрейко, П.Л. Падня, И.И. Стойков

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, 420008, Казань, ул. Кремлевская, 18
E-mail: melange2004@mail.ru*

Одним из наиболее результативных подходов к синтезу рецепторных структур, способных к супрамолекулярной самосборке, является целенаправленная модификация полифункциональными реагентами макроциклической платформы. В качестве таких платформ в настоящее время широкое распространение получили тиакаликс[*n*]арены и каликс[*n*]арены. Целью данного научного исследования является синтез амфифильных производных *n*-трет-бутилтиакаликс[4]аренов, функционализированных по нижнему ободу амидными, сложноэфирными, фталимидными и четвертичными аммонийными заместителями, в конфигурации *конус* и создание на их основе супрамолекулярных наноразмерных частиц с органическими люминофорами (флуоресцеин, тирозин, триптофан) для распознавания биополимеров.

Были синтезированы *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арены, содержащие амидные, сложноэфирные, фталимидные и четвертичные аммонийные заместители. Структура полученных соединений охарактеризована комплексом физических методов: ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопией, масс-спектрометрией, ИК-спектроскопией.

Методами УФ и флуоресцентной спектроскопии, динамического светорассеяния были изучены рецепторные свойства и закономерности самосборки амфифильных лигандов с органическими люминофорами и биологическими субстратами.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (12-03-31137 мол_а), программы Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых и ведущих научных школ Российской Федерации - стипендии Президента Российской Федерации (СП-1753.2012.4).

СИНТЕЗ СТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ И ИХ АДСОРБЦИЯ НА ПОЛИСТИРОЛЬНЫЕ СУБМИКРОЧАСТИЦЫ

А.О. Белушенко¹, А.И. Ведерников¹, П.В. Лебедев-Степанов¹,
Н.А. Лобова¹, А.Ю. Меньшикова², Н.Н. Шевченко², С.П. Громов¹

¹Центр фотохимии РАН, 119421, Москва, ул. Новаторов, 7а, корп. 1

²Институт высокомолекулярных соединений РАН, 199004,
Санкт-Петербург, Большой просп., 31

Исследования многомасштабных процессов сорбции заряженных макромолекул на поверхность наночастиц в растворе представляет как фундаментальный, так и прикладной интерес (получение матриц оптических хемосенсоров и элементов устройств в нелинейной оптике).

В работе синтезированы дикатионы стироловых красителей пиридинового ряда, имеющие *N*-аммонийалкильные заместители различной длины; исследован процесс сорбции молекул стиролового красителя из водного раствора на поверхность заряженных полистирольных коллоидных частиц. Установлено, что в темновых условиях сорбция красителя на частицы имеет полимолекулярный характер, причем критическая концентрация зависит от длины *N*-аммонийалкильного заместителя.

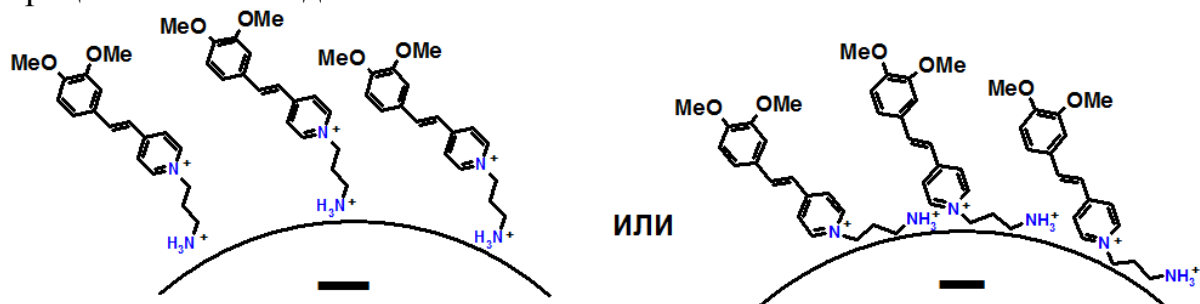


Рис. 1. Сорбция 1-(3-аммиопропил)-4-[(*E*)-2-(3,4-диметоксифенил)этил]пиридиния на поверхности частиц.

Возможное объяснение отсутствия насыщения на свету связано с фотоизомеризацией стиролового красителя. В *транс*-форме краситель более плотно сорбируется на поверхности частиц, чем в *цис*-форме.

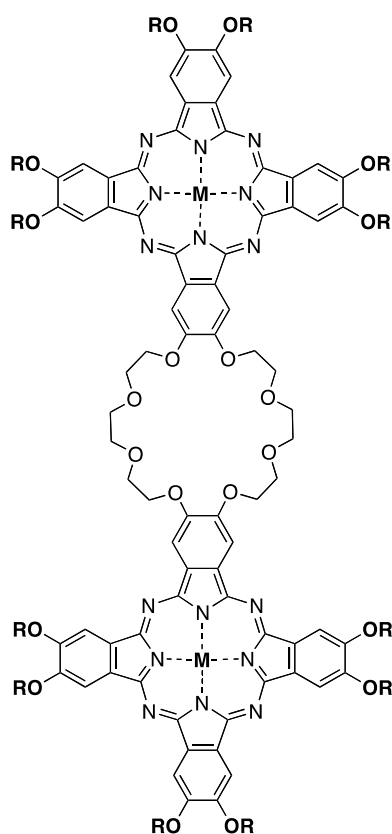
Работа выполнялась при поддержке грантов Президиума РАН, РФФИ и Федеральной целевой программы.

СИНТЕЗ ДИМЕРНЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ, СВЯЗАННЫХ ФРАГМЕНТОМ 24-КРАУН-8¹

Бирин К.П., Чугунов В.Н., Крапивенко А.А.,
Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю.

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

Разработка селективных адаптивных рецепторов катионов и малых молекул является актуальной задачей. Фталоцианинаты металлов с различными координационными числами, связанные конформационно-лабильными фрагментами представляются удобными исходными соединениями для направленного конструирования таких рецепторов. В то же время использование краун-эфирного связывающего фрагмента позволяет управлять взаимным расположением фталоцианиновых фрагментов за счет изменения конформации макроцикла при координации катионов во внутренней полости.



- 1, M=2H, R=OC₄H₉, traces
- 2, M=Zn, R=OC₄H₉, traces
- 3, M=Mg, R=OC₄H₉, 43%
- 4, M=Ni, R=OC₄H₉, 22%
- 5, M=2H, R=OC₂H₄OC₂H₅, traces
- 6, M=Mg, R=OC₂H₄OC₂H₅, 23%

В рамках работы был получен набор димерных фталоцианинов, связанных фрагментом 24-краун-8. Синтез проводили путем статистической конденсации смеси фталонитрилов. Для поиска наиболее эффективного метода синтеза представителей изучаемого класса соединений варьировались следующие параметры: температура и полярность растворителя, природа темплата в реакции, природа периферийных заместителей в молекуле.

Было обнаружено, что все указанные характеристики реакции существенно влияют на выход продукта реакции. Так, кросс-конденсация фталонитрилов эффективно протекает в смесях C₅H₁₁OH/хлорбензол или C₅H₁₁OH/дихлорбензол.

Применение растворителей, содержащих amino-группы (морфолин, ДМФА, ДМАА, диметиламиноэтанол), препятствует протеканию реакции. Наиболее эффективным катионом-темплатом оказался Mg²⁺, в то время как в отсутствие темплата наблюдалось образование целевого соединения в следовых количествах. Возможность дальнейшего количественного удаления катиона магния и

получения свободного фталоцианина делает такой подход универсальным для получения металлокомплексов димерных фталоцианинов.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 12-03-31366 мол_а).

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕЦЕПТОРОВ НА ОСНОВЕ ДИМЕРНЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ, СВЯЗАННЫХ ФРАГМЕНТОМ 24-КРАУН-8¹

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

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

Димерные фталоцианинаты металлов с различной степенью координационной ненасыщенности, связанные конформационно-лабильными фрагментами могут быть использованы в качестве селективных молекулярных рецепторов. Методы квантово-химического моделирования позволяют проводить предварительный отбор рецепторов и определять их координационные характеристики по отношению к различным молекулам-гостям. В данной работе были изучены особенности координационного поведения димерных фталоцианинатов цинка, связанных различными краун-эфирными фрагментами и определены типы молекул-гостей, для которых можно предполагать эффективное связывание.

Для моделирования использовался полуэмпирический метод РМ6. Изучаемые соединения могут существовать в двух предельных конформациях – открытой и закрытой, при которой плоскости фталоцианиновых макроциклов параллельны и сближены. Для изучения переходов между этими конформациями расстояние между металлоцентрами модельных соединений изменяли начиная с 2 Å с шагом в 1 Å до достижения открытой конформации. Размер краун-эфирного фрагмента варьировался с использованием 12-краун-4, 18-краун-6 и 24-краун-8. Было обнаружено, что переход от закрытой к открытой конформации сопровождается ростом энергии молекулы, что может указывать на стабилизацию закрытой конформации за счет π - π -взаимодействий. Интересно отметить, что в случае 24-краун-8 увеличение расстояния между металлоцентрами в интервале 2-6 Å приводит к сдвигу макроциклов друг относительно друга с сохранением расстояния между ними, что также указывает на стабилизацию закрытой конформации. Эффективное связывание возможно при плоско-параллельной ориентации фталоцианиновых частей молекулы с обеспечением расстояния между палубами, соответствующего размерам молекулы-гостя. Обнаружено, что выполнение этих условий возможно при использовании 24-краун-8 в качестве связывающего фрагмента в сочетании с малыми молекулами-гостями – DABCO, пиразин, пиперазин. Использование меньшего размера краун-эфира или гостя большего размера приводит к искажению координационной сферы металлоцентра.

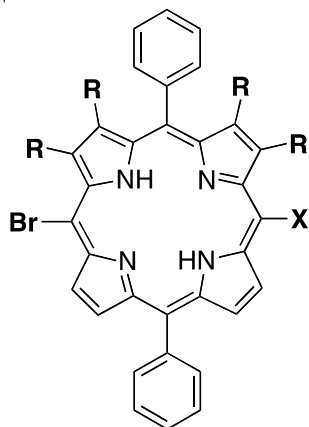
¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 12-03-31366 мол_а).

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ПОРФИРИНОВ В РЕАКЦИЯХ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ¹

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

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

Нуклеофильное замещение в *мезо*-положении макроцикла представляет собой удобный метод направленной модификации порфиринов. В случае малых ароматических систем влияние заместителей на реакционную способность субстратов изучено и может быть предсказано, например, на основании анализа резонансных структур. Напротив, сложная ароматическая система порфирина не позволяет использовать классические подходы анализа. В данной работе на примере широкого набора модельных соединений методом теории функционала плотности была изучена зависимость реакционной способности порфириновых субстратов от природы заместителей в различных положениях макроцикла.



R = H, OMe, CN
X = OR, NH₂, NHR, NR₂, CN, COOMe

Расчеты проводились методом B3LYP/6-31G(d) и критериями изменения реакционной способности являлось изменение энергии HСМО и вклада атомных орбиталей реакционного центра. Для расчета был использован широкий набор модельных соединений, содержащих заместители различной природы в β - и *мезо*-положении.

Было обнаружено, что введение электроноакцепторных заместителей в *мезо*-положение макроцикла приводит к активации реакционного центра.

Напротив, электронодонорные заместители в этом положении снижают реакционную способность субстрата. В то же время сильная стерическая нагруженность электронодонорного заместителя позволяет сохранить реакционную способность соединения.

Введение заместителей в β -положение молекулы оказывает аналогичное влияние на реакционную способность. При этом следует отметить, что положение β -заместителя относительно реакционного центра слабо влияет на изменение реакционной способности. Кроме того, наличие электроноакцепторного заместителя в β -положении нивелирует дезактивирующее влияние электронодонорного заместителя в *мезо*-положении.

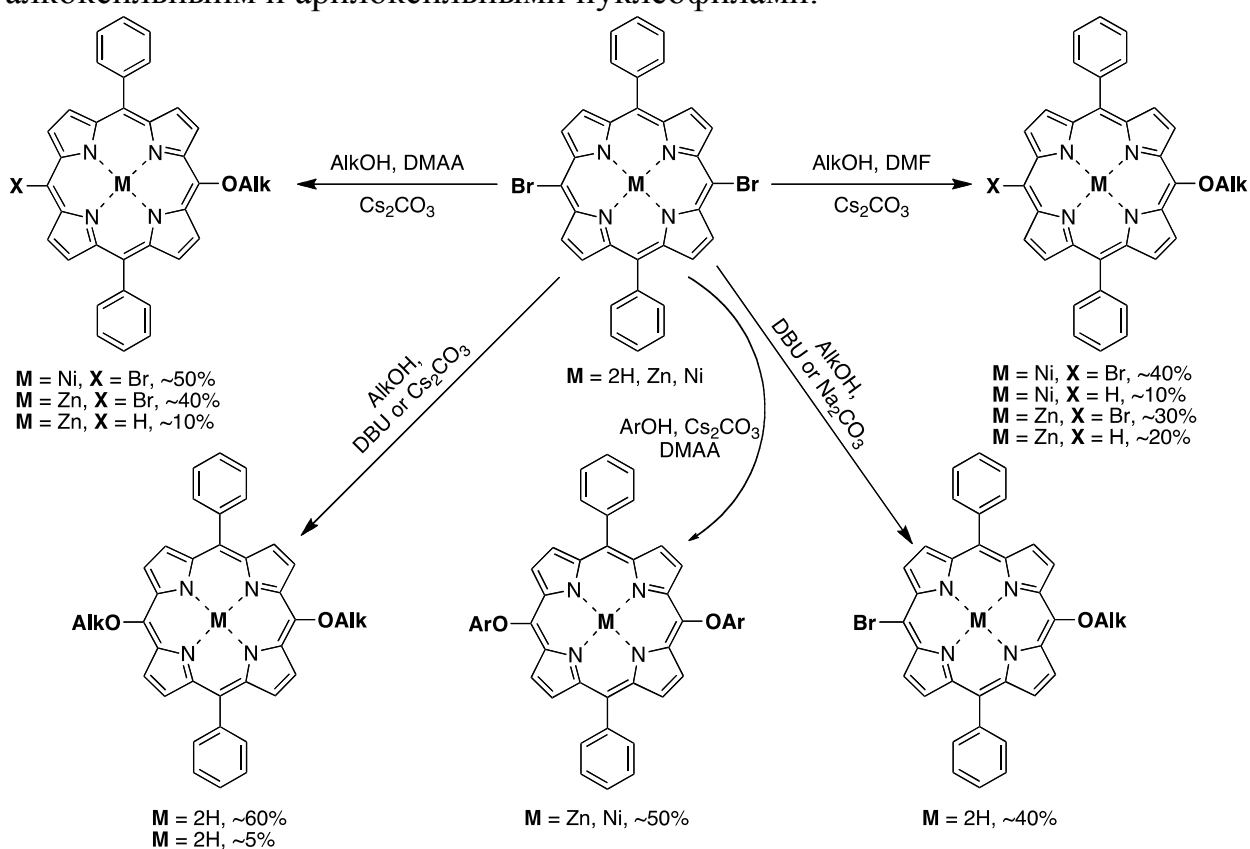
¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ для поддержки молодых российских ученых и ведущих научных школ (грант 1985.2012.3).

ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В МЕЗО-ПОЛОЖЕНИИ ПОРФИРИНОВОГО МАКРОЦИКЛА¹

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

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

Несмотря на разнообразие методов металл-промотируемого кросс-сочетания, позволяющих модифицировать порфириновый макроцикл, методы введения алкоксильных групп в настоящее время существенно ограничены. Одним из способов получения мезо-алкоксипорфиринов может выступать реакция ароматического нуклеофильного замещения. В данной работе мы изучили протекание этого процесса на примере замещения атомов брома в мезо-положениях при взаимодействии с алкоксильными и арилоксильными нуклеофилами.



Показано, что в зависимости от природы металлоцентра порфирина, температуры и полярности растворителя, времени реакции, природы нуклеофила и основания в реакции может быть направленно получен широкий набор моно- и дизамещенных порфиринов. Причем в случае монозамещения сохраняется второй атом брома молекулы, который в может быть использован для дальнейшей функционализации молекулы.

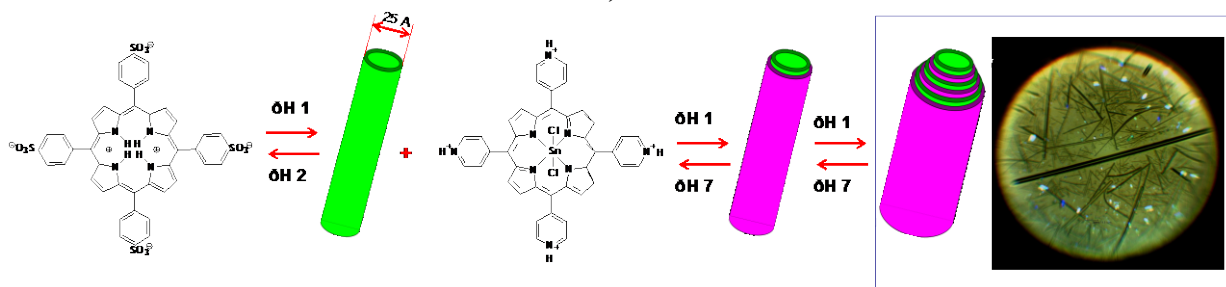
¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ для поддержки молодых российских ученых и ведущих научных школ (грант 1985.2012.3).

МЕХАНИЗМ САМОСБОРКИ СМЕШАННЫХ ПОРФИРИНОВЫХ НАНОТРУБОК В ВОДЕ¹

В.Б. Шейнин^а, Е.В. Бобрицкая^{а,б}, С.А. Шабунин^а, О.И. Койфман^{а,б}

^аИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия, vbs@isc-ras.ru

^бИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия



$\text{H}_4\text{P}^{++}(\text{PhSO}_3^-)_4$

ОПНТ

$\text{Cl}_2\text{SnP}(\text{PyH}^+)_4$

ДПНТ

МПНТ

Методами спектропотенциометрии¹, поляризационной спектроскопии, и компьютерной химии (DFT/ B3LYP/3-21G**, PM3) впервые исследованы механизмы реакций ионной самосборки и разрушения однослойных порфириновых нанотрубок² ОПНТ на основе цвиттерионов тетрасульфофенилпорфирина $\text{H}_4\text{P}^{++}(\text{PhSO}_3^-)_4$ и механизм самосборки второго слоя на поверхности ОПНТ из протонированного оловянного комплекса тетрапиридилпорфирина $\text{Cl}_2\text{SnP}(\text{PyH}^+)_4$, в результате которой образуются двухслойные порфириновые нанотрубки (ДПНТ). Кинетические уравнения самосборки и разрушения ОПНТ характеризуются близкими значениями констант и вторыми порядками по тектону, что соответствует двухстороннему (с торцов) росту и разрушению ОПНТ. Кинетическое уравнение самосборки ДПНТ характеризуется первым порядком по $\text{Cl}_2\text{SnP}(\text{PyH}^+)_4$, что соответствует связыванию пиридиниевой группы комплексов с поверхностными фенилсульфонатными группами ОПНТ. ДПНТ термодинамически не устойчивы и самопроизвольно перестраиваются в многослойные порфириновые нанотрубки² (МПНТ). ДПНТ и МПНТ в отличие от ОПНТ стабильны в области до pH 6.

Литература

1. V. B. Sheinin, O. R. Simonova, E. L. Ratkova. *Macroheterocycles* **2008** 1(1) 72-78.
2. C. J. Medforth, Z. Wang, K. E. Martin, Y. Song, J. L. Jacobsen, J. A. Shelnutt. *Chem. Commun.*, **2009**, 47, 7261–7277.

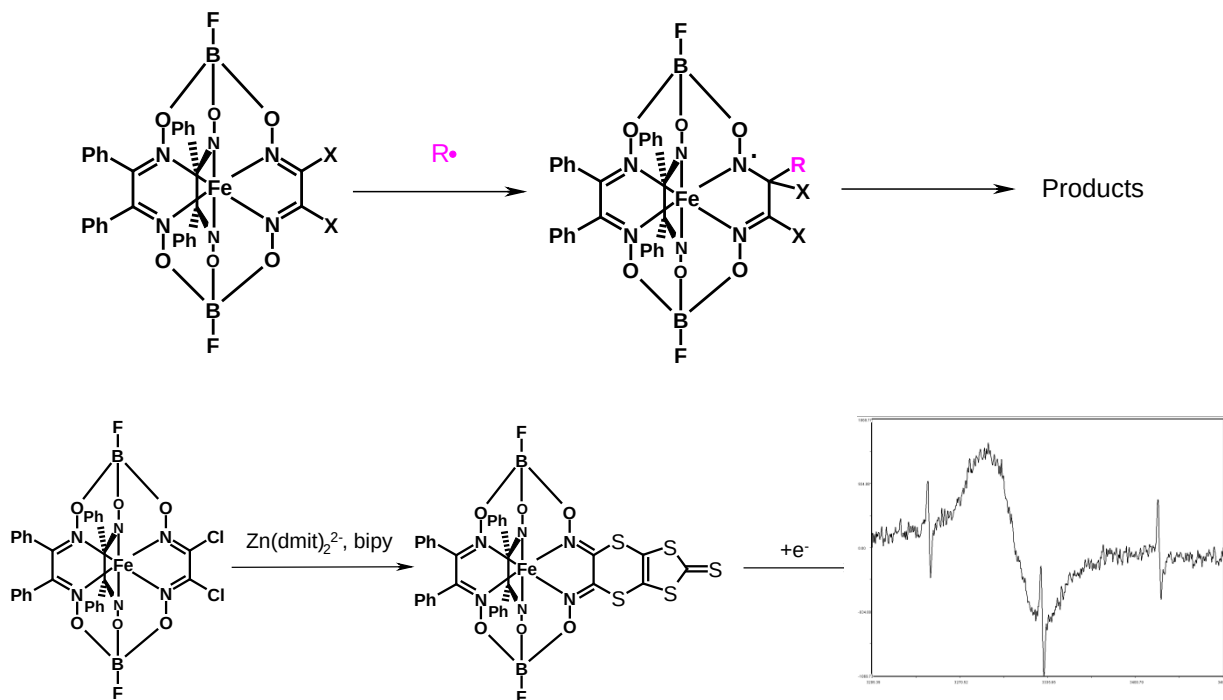
¹ Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для поддержки молодых российских учёных 18-ГПр-13 и Программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН «Химия и физико-химия супрамолекулярных систем и атомных кластеров»

FREE-RADICAL STATES IN THE CHEMISTRY OF IRON(II) TRIS-DIOXIMATE CLATHROCHELATES¹

A.B. Burdukov

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

Boron-capped iron(II) tris-dioximate clathrochelates are quite stable cage complexes which can be modified at the ligand framework. The modification can be achieved through free-radical reactions involving reactive C=N moieties at the periphery of the molecule. On the other hand, the reactions of the coordinated dioximate ligands can be used for design of compounds with ligand-centered redox activity capable of generating persistent ion-radical or radical species. Both aspects of this chemistry of iron(II) tris-dioximate clathrochelates will be presented.*



¹ This study was partly supported by RFBR grants 10-03-00403 and 13-03-00702.

СОЗДАНИЕ НЕТКАНОГО МАТЕРИАЛА ИЗ НАНОВОЛОКОН ХИТОЗАНА С ВКЛЮЧЕНИЕМ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРА «ФОТОСЕНС» И ТЕСТИРОВАНИЕ В УСЛОВИЯХ IN VITRO¹

А.Н. Северюхина, И.В. Видяшева, Н.В. Петрова, Е.А. Лукьянец,
Д.А. Горин, Ю.Е. Сальковский

ФГБОУ ВПО "Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского", 410012 г. Саратов ул. Астраханская, 83

ФГУП «Государственный научный центр «НИОПИК», 123995 ГСП 5, г. Москва, ул. Б. Садовая, дом 1 корп. 4

За последнее десятилетие отмечается стремительный рост заболеваемости злокачественными новообразованиями кожи и слизистых оболочек. В некоторых странах эти показатели вышли на лидирующие позиции. Ежегодно во всем мире регистрируется 2-3 миллиона случаев рака кожи. Новообразования кожи весьма разнообразны, что объясняется сложным строением кожи, большим числом её структурных компонентов, каждый из которых может служить источником опухоли.

Ведущими методами лечения больных с новообразованиями кожи и слизистых оболочек являются хирургическое вмешательство и химиотерапия, которые в свою очередь имеют огромное количество побочных эффектов и противопоказаний. Альтернативным методом лечения является фотодинамическая терапия (ФДТ) [1].

ФДТ – неинвазивный двухкомпонентный метод, составляющими которого являются низкоинтенсивное лазерное излучение и фотоактивное вещество-фотосенсибилизатор. При взаимодействии фотосенсибилизатора со светом определенной длины волны происходит химическая реакция, результатом которой является интенсивное выделение синглетного кислорода [2] и образование других АФК в ходе цепной реакции, что создает фототоксический эффект, приводящий к повреждению и гибели клеток, накопивших фотосенсибилизатор.

В настоящей работе проводится изучение фотодинамических свойств отечественного препарата «Фотосенс», включенного в структуру нетканого материала из нановолокон хитозана, полученного методом электроформования. «Фотосенс» представляет собой смесь натриевых солей сульфированного фталоцианина алюминия. В спектре поглощения этого фотосенсибилизатора наиболее интенсивная полоса находится в красной области спектра с максимумом в водном растворе в области 678 ± 2 нм.

Целью исследования была оценка эффективности воздействия фотосенсибилизатора на культуры клеток, с дальнейшим использованием в противоопухолевой терапии.

В ходе экспериментов была продемонстрирована чувствительность к фотодинамическому воздействию клеток, которые могли бы стать возможными мишенями при проведении ФДТ различных заболеваний.

Литература:

1. E. Glassberg, L. Lewandowski, G. Lask, J. Uitto Laser-induced photodynamic therapy with aluminium phthalocyanine tetrasulfonate as the photosensitizer: differential phototoxicity in normal and malignant human cells in vitro // The Journal of Investigative Dermatology 022-202X/90/S03.50 (1990) 604-610
2. Maria C. DeRosa, Robert J. Crutchley Photosensitized singlet oxygen and its applications // Coordination Chemistry Reviews 233 /234 (2002) 351 -371

¹ Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 12-03-33088 мол_а_вед.

НОВЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СЕТЧАТЫХ СТРУКТУР

Гайнуллина Ю.Ю., Гуськов В.Ю., Кудашева Ф.Х.

Башкирский государственный университет (г. Уфа)

e-mail: umashkova@mail.ru

Пористые полимерные сорбенты (ППС) находят широкое применение как в промышленности, так и в исследовательских лабораториях. Основными областями применения ППС являются концентрирование микропримесей из атмосферы и воды, в качестве ионообменных смол, очистка промышленных выбросов предприятий. Положительным свойством пористых полимерных сорбентов является возможность регулирования при синтезе не только химии поверхности, но и пористости системы. Это позволяет получать сорбенты с уже заданными свойствами. В настоящей работе исследовано влияние модифицирования 5-фторурацилом на сорбционные и термодинамические характеристики пористого полимерного сорбента.

В качестве матрицы для модифицирования был выбран сорбент Dowex L-285 на основе стирола и дивинилбензола с удельной поверхностью $800 \text{ м}^2/\text{г}$ и средним диаметром пор $25 \text{ \AA}$. Нанесение осуществлялось из горячего водного раствора урацила путем отгона растворителя при температуре 60°C . Количество модификатора равнялось 1%, 5% и 10% к массе исходного пористого сорбента Dowex L-285.

Исследование проводилось методом обращенной газовой хроматографии на хроматографах «Хром-5» с пламенно-ионизационным детектором и детектором по теплопроводности. В качестве адсорбатов были выбраны различные классы органических соединений.

В результате исследования установлено, что при модифицировании 1% 5-фторурацила наблюдается рост удерживаемых объемов. Это свидетельствует о том, что супрамолекулярная структура не забивает поры полимера, а располагается по поверхности и вносит дополнительный вклад в удерживание. Нанесение 5% 5-фторурацила незначительно влияет на параметры удерживания для алканов, а при модифицировании 10% 5-фторурацила значения V_g падают в сравнении с исходным образцом. Вероятно, это связано с образованием нескольких слоёв модификатора, которые будут блокировать поры полимера.

Из полученных данных следует, что термодинамические функции адсорбции алканов в гомологическом ряду меняются отлично от исходного полимера. Значения мольных уменьшений внутренних энергий и энтропий адсорбции гексана меньше таковых для пентана для всех количеств модификатора 5-фторурацила. Это свидетельствует о наличии молекулярно-ситового эффекта на поверхности модифицированного полимера.

Исследование полярности методом линейного разложения параметров удерживания с использованием в качестве параметров мольных изменений энергии Гельмгольца показало, что полярность поверхности исходного пористого полимерного сорбента уменьшается с увеличением количества нанесения модификатора.

Таким образом, полости супрамолекулярной сетки 5-фторурацила дают дополнительный вклад в удерживания, а также способны к молекулярно-ситовому эффекту. На основании этого можно предложить полученные адсорбенты к использованию для селективного разделения различных смесей.

АГРЕГАЦИЯ ФТАЛОЦИАНИНОВ В МИКРОГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ¹

Н.Ф. Гольдшлегер¹, И.П. Калашникова^{2,3}, В.Е. Баулин^{2,3}, А.Ю. Цивадзе²

¹ *Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, Россия*

² *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119991 Москва, Россия*

³ *Институт физиологически активных веществ РАН, 142432 Черноголовка, Россия*

Благодаря комплексообразующим, электрофизическим, оптическим и другим свойствам, фталоцианины (Pcs), металлофталоцианины (MPcs) и их супрамолекулярные агрегаты находят применение в биологии и медицине, в частности при фотодинамической терапии. Агрегация в полярных средах и низкая растворимость в воде остаются основным ограничением использования фталоцианинов в медицине. Кроме того, в биологических системах аккумуляция молекул Pcs может приводить к высоким локальным концентрациям и способствовать агрегации макроциклов. Наличие агрегатов приводит к безызлучательной релаксации энергии, уменьшая квантовый выход люминесценции и время жизни возбужденных состояний, и соответственно к ингибированию образования $^1\text{O}_2$ и других активных радикалов, ответственных за гибель опухолевых клеток.

В настоящей работе проведен анализ поведения фталоцианинов Pcs в организованных микрогетерогенных средах, сформированных с использованием поверхностно-активных веществ (ПАВ) с точки зрения предотвращения тенденции Pcs агрегировать в водной среде. Рассмотрены характеристики ПАВ и варианты локализации Pcs в мицеллах ионогенных и неионогенных ПАВ. Рассмотрены особенности формирования супрамолекулярных структур на основе Pcs и ряда биосовместимых ПАВ и перспективы их применения для фотодинамической терапии онкологических заболеваний. Значительное внимание уделено супрамолекулярной организации краун-содержащих фтало- и металлофталоцианинов. Синергизм нековалентных взаимодействий таких, как комплексообразование ионов Na^+ с краун-фрагментами (по типу "гость-хозяин"), электростатические и гидрофобные взаимодействия, обеспечивает высокую селективность формирования мицелло-связанного мономера Pcs в случае ряда анионных ПАВ, что позволяет рассматривать краун-содержащие фталоцианины с точки зрения их потенциальной применимости в ФДТ.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-03-00931_а) и программы Президиума РАН «Фундаментальные науки – медицине».

SUPRAMOLECULAR BIOCHEMICAL SYSTEMS AT THE INTERFACES AS PROMISING MATERIALS FOR BIONANOTECHNOLOGY

S.Yu. Zaitsev

Chemistry Department of the Moscow State Academy of Veterinary Medicine
and Biotechnology, Moscow, Russia

The problems of investigation of the natural supramolecular biochemical systems (SBS) and design of the artificial SBS with desirable properties are “situating at the junction” of colloidal and polymer chemistry, biochemistry and bionanotechnology. Such systems as highly organized complexes of proteins, lipids and other biologically active compounds (BAC) have both fundamental and applied importance. The most prominent examples of such SBS are liposomes and ultrathin films with immobilized proteins and ionochromatophores that can serve as unique models for studying of process of BAC recognition and interaction as well as promising novel bionanomaterials with particular properties.

In our ongoing research various lipids and their derivatives, surface-active monomers and polymers, membrane proteins and enzymes have been studied as structural and functional components of such SBS (described in details in the numerous publications, including recent reviews [1,2] and book [3]).

Nanobiohybrid systems based on membrane photosensitive proteins and nanoparticles have particular importance for bionanotechnology [1].

One of the promising for bionanotechnology are SBS such as stable enzyme nanolayers (glucose oxidase, urease, etc.) adsorbed on positively charged or zwitterionic lipid monolayer. It is shown that various biosensors based on such lipid-enzyme nanofilms are able to measure the concentration of corresponding BAC (glucose, urea, etc.) at the physiological range [2]. The parameters of such biosensors have been improved by using lipid-like monomers and polymers. The interaction of monolayer of natural lipids and their synthetic analogs at the interfaces with adsorbed enzymes such as lipases from various sources have been investigated in details [3]. The multicomponent complexes based on synthetic and natural polymers with immobilized lipases have been prepared. The possibility for regulation of the enzyme activity by variation of the composition and properties of such lipase-polymer complexes has been demonstrated for the first time [3].

Some parts of this work were supported by grants from Russian Foundation for Basic Research and Russian Ministry of Education and Sciences (8461).

1. Zaitsev S.Yu., Solovyeva D.O., Nabiev I. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2012, 183–184, 14–29.
2. Zaitsev S.Yu. *Russian nanotechnologies*, 2009, v.4, N.7-8, 6-18 (Russian).
3. Zaitsev S.Yu. *Supramolecular nanodimensional systems at the interfaces: concepts and perspectives for bionanotechnology*. Moscow:LENAND 2010, 208 p. (Russian).

ФОТОНИКА ГЕМАТОПОРФИРИНА В ПЛЕНКАХ ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ

Н.Х. Ибраев, Г.С. Сейсенбаева, С.А. Айдарбекова

*Институт молекулярной нанофотоники, Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, 100028, г. Караганда
ул. Университетская, 28*

По технологии Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) получены смешанные пленки гематопорфирина и пальмитиновой кислоты. В качестве субфазы использовалась бидистиллированная деионизованная вода с удельным сопротивлением $\rho=18$ МОм·см. Монослои формировались на поверхности субфазы путем нанесения исследуемых веществ из раствора в хлороформе. Перенос монослоев на подложки осуществлялся вертикальным методом при постоянном давлении. В качестве подложки использовались пластинки из плавленого нелюминесцирующего кварца. Были получены 10 и 20 слойные пленки.

Измерены спектры поглощения и флуоресценции ЛБ пленок. Спектр поглощения представляет собой широкую полосу в области 330–650 нм с несколькими максимумами. Наиболее интенсивная полоса поглощения имеет максимум около 400 нм. Квантовохимический расчет молекулы гематопорфирина показал, что полоса поглощения с $\lambda_{\text{max}}=400$ нм соответствует электронному переходу $S_0 \rightarrow S_5$. Более длинноволновые малоинтенсивные полосы связаны с переходами из основного синглетного состояния S_0 в возбужденные синглетные состояния S_1-S_4 . При фотовозбуждении на длине волны 400 нм в области 620–800 нм наблюдалась одна широкая полоса флуоресценции с максимумом на $\lambda=720$ нм.

Исследованы свойства триплетного состояния гематопорфирина в ЛБ пленках. При импульсном фотовозбуждении третьей гармоникой неодимового лазера ($\lambda=355$ нм) ЛБ пленки наблюдалась замедленная флуоресценция спектрально совпадающая с полосой обычной флуоресценции. Кинетика затухания замедленной флуоресценции описывается экспоненциальной функцией. Длительность свечения составляет 3,3 мс. Изучена температурная зависимость интенсивности свечения в диапазоне 100–293 К. Замедленная флуоресценция показывает экспоненциальное тушение с ростом температуры, что свидетельствует о мономолекулярном характере распада триплетных состояний гематопорфирина в ЛБ пленке. Отсутствие влияния внешнего магнитного поля на замедленную флуоресценцию гематопорфирина в ЛБ пленке также свидетельствует о внутримолекулярной природе свечения. Вследствие небольшой величины энергетического зазора между уровнями T_1 и S_1 (5089 см^{-1}) триплетные молекулы испытывают интеркомбинационный переход из T_1 и S_1 состояние, а затем излучательно переходят в основное состояние.

PREPARATION AND PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF CATIONIC POLYMETHINE DYES IN LANGMUIR-BLODGETT FILMS

Ibrayev N.Kh.*, Seliverstova Y.V.*, Tenchurina A.R.*,
Ischenko A.A.***, Shargaeva A.Yu.**

**Institute of Molecular Nanophotonics, E.A. Buketov Karaganda State University, 100028, University str., Karaganda, Kazakhstan*

*** Institute of Organics Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, 02660, Murmanskaya str. 5, Kiev, Ukraine*

The aim of this work was to study the spectral-luminescent properties of amphiphilic dyes in LB films in comparison with solutions in liquid solvents and polymers, as well as the study of the phase state of dye monolayers on the water subphase and the conditions for obtaining of LB films of dyes. The classical cationic polymethine (cyanine) dyes tiacarbocyanine **I** and oxacarbocyanine **II** were used. Monomolecular films were formed at the interface water/air in Langmuir though. Bidistilled deionized water was used. Two-component monolayers of dye molecules and stearic acid (SA) were prepared at concentrations of dye equal to 9, 17, 50 mol%. Absorption and fluorescence spectra were measured on spectrofluorimeter Solar CM 2203. It was ascertained that absorption and fluorescence spectra of dyes in liquid solvents and PVA have the same similar universal form, which is typical for organic dyes.

Compression isotherms of dye and mixed films were measured. It was cleared, that monolayers of dyes are mainly in liquid state. The conformational analysis of the spatial structure of the dye molecules, by the method of molecular mechanics force field MM+ was performed. It was revealed that when the pressure increases, there is a slight reorientation of the chromophore occurs, in which the plane of the chromophore is partially out of the plane of the surface of the water subphase. The mixed monolayers of dyes and SA forms more condensed films.

Absorption and fluorescence spectra of LB films were measured. Absorption spectra of dyes in LB films have two maxima. The ratio between its intensity changes with increasing of dye concentration and reveals the presence of sandwich type dimers. There are two bands in the fluorescence spectra of LB films of dye **I** and **II** upon excitation in the maximum of dimeric band. More intensive short-wavelength band correspond to emission of monomers. The long-wave band of fluorescence spectra of LB films of dyes long-wavelength band of excimer fluorescence appears. This difference in the spectral behavior of dyes in solution and LB films due to the difference in the process of aggregation. As in the first, and in the past they form associates of "sandwich" type. However, structure of dimers is different. In solutions monomer molecules in the dimers are shifted relative to each other along the long axis of dye molecule. In LB films they are perfectly parallel. Such arrangement and dense packing of dye molecules in these films promotes the formation of eximers of dye molecules from dimers.

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ НАНОАЛМАЗА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ¹

А.А. Исакова^а, Н.А. Скорик^б, Ю.В. Костина^в, Б.В. Спицын^а,
А.В. Ванников^а.

^{а)} ИФХЭ РАН, 119071 Москва, Ленинский проспект д.31, Россия

^{б)} ТГУ, 634050, г. Томск, проспект Ленина, д.36, Россия

^{в)} ИНХС РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект д.29, Россия

email: Isakova_Aleks@list.ru

В работе были модифицированы нанодiamondы УДА серийного производства ОАО "Синта" (Беларусь) и исследованы их свойства физико-химическими методами. Поверхность УДА была графитизирована при 1000 °С (УДА_{граф}) и модифицирована CCl₄ при 450 °С в атмосфере высокочистого (УДА_{CCl₄чист}) и неочищенного (УДА_{CCl₄неочищ}) аргона. Исследование кислотности поверхности УДА были проведены по методике, описанной в [1]. Методом ИК-спектроскопии показано, что в зависимости от обработки количество и интенсивность полос поглощения, характеризующих наличие на поверхности на поверхности нанодiamondов воды, кислотных, сложноэфирных групп, вторичных амидов, аминогрупп, кетонных групп изменяется. Графитизация поверхности УДА при 1000 °С приводит к увеличению относительной интенсивности в области поглощения ассоциированных и неассоциированных -ОН-групп, алифатических CH₂- и CH₃-групп, увеличению кетонных и сложноэфирных групп. Кроме того установлено, что более глубокое окисление УДА_{CCl₄} происходит в среде высокочистого аргона, о чем свидетельствует снижение количества СН-групп и увеличение интенсивности полос поглощения в области 1870–1504 см⁻¹ и 1400–600 см⁻¹, а также подтверждается более низким значением рK₁=1.23 по сравнению с УДА_{CCl₄неочищ} (рK₁=2.79). Было также показано, что поверхность модифицированных УДА_{CCl₄чист} (рK₁=1.23), УДА_{CCl₄неочищ} (рK₁=2.79), УДА_{граф} (рK₁=4.15) образцов имеет более кислый характер чем поверхность немодифицированного УДА (рK₁ = 4.76). Это является следствием образования дополнительных оксокислотных центров при нагревании. Наибольшей кислотностью обладает поверхность УДА, обработанного CCl₄. Таким образом, функционализация поверхности УДА приводит к изменению состава и физико-химических свойств поверхности нанодiamondов.

Литература:

1. Н. А. Скорик, А. Л. Кривоzubов, А. П. Карженевский, Б. В. Спицын. Физико-химическое изучение поверхности нанодiamondа. //Физикохимия поверхности и защита материалов, 2011, том 47, № 1, с. 51–55.

¹ Работа выполнена при поддержке гранта Президента МК-3937.2013.3

ФОСФОРИЛПОДАНДЫ, КАК КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ КОМПОНЕНТЫ ЭКСТРАКЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ МО-99 ИЗ ОБЛУЧЕННЫХ УРАНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ¹

О.В. Коваленко¹, Д.В. Баулин¹, В.Е.Баулин^{1,3},
А.Н. Усолкин², А.Ю. Цивадзе¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина

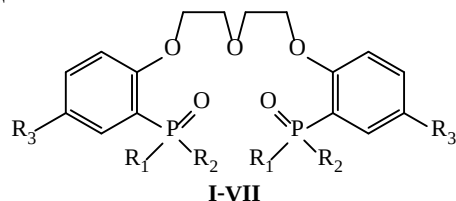
РАН, 119071 Москва Ленинский проспект, 31-4,

e-mail: mager1988@gmail.com

²Федеральное государственное унитарное предприятие «ПО Маяк» 456780 г. Озерск, Челябинская область,

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физиологически активных веществ РАН, 142432 Черноголовка, Северный проезд 1.

Мо-99 является прекурсором Тс-99, который является основным радиоизотопом, используемым в медицинских целях и производится из облученных урановых материалов, с применением экстракционно-хроматографических материалов (сорбентов). В настоящей работе исследо-



I, R₁=OH, R₂=OEt, R₃=H; **II**, R₁=OH, R₂=OEt, R₃=Et;
III, R₁=OH, R₂=OEt, R₃=t-Bu; **IV**, R₁=OH, R₂=OBu, R₃=Et;
V, R₁=R₂=Ph, R₃=H; **VI**, R₁=R₂=OEt, R₃=H;
VII, R₁=R₂=OH, R₃=H.

вана возможность применения ряда фосфорилподандов I-VII, в качестве комплексообразующих компонентов сорбентов импрегнированного типа, пригодных для выделения Мо-99 из облученных урановых материалов. В качестве матрицы применяли сополимер

стирола с дивинил-бензолом марки LPS-500. Оценку сорбции Мо-99 и сопутствующих элементов проводили из 0.2 М HNO₃ на основе значений динамических коэффициентов распределения извлекаемых элементов (D_W). Наибольшие значения для Мо получены для сорбентов, изготовленных на основе соединений II и IV, являющиеся кислыми эфирами дифосфоновых кислот, при этом выделение Мо можно осуществлять в широком диапазоне концентраций HNO₃. Определен и запатентован оптимальный состав сорбента на основе соединения II. По ряду показателей этот экстракционно-хроматографический материал превосходят известные сорбенты марки «Термоксид».

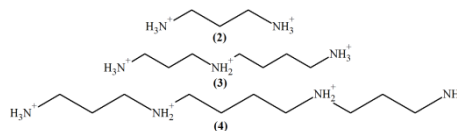
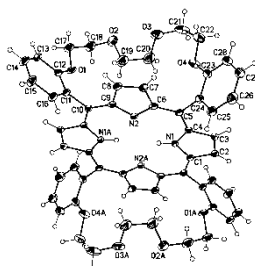
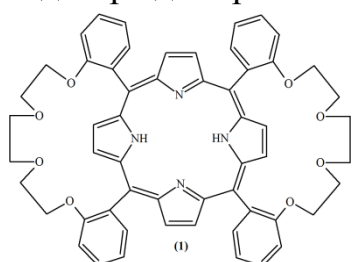
¹ Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, в рамках научных проектов №№ 11-03-589_a и 12-03-31846 и Программы ОХНМ №7.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КРАУН-ЗАМЕЩЁННОГО ПОРФИРИНА С КАТИОНАМИ ПОЛИАМИНОВ

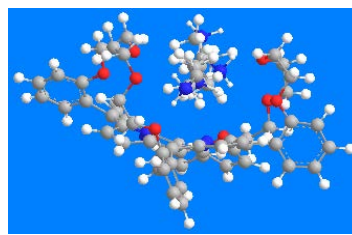
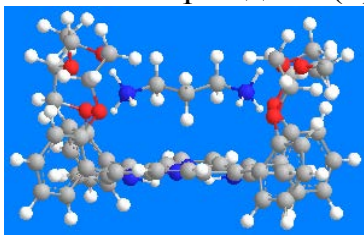
В.Е. Коцюба, Н.М. Колядина, А.Т. Солдатенков

Российский университет дружбы народов

Известны примеры использования замещённых порфиринов в качестве сенсоров. Недавно в нашей лаборатории был получен краун-порфирин (**1**). Оптимизация структуры методом DFT показывает, что вещество (**1**) наиболее стабильно в конфигурации с краун-заместителями по разные стороны от плоскости порфиринового ядра. РСА кристалла подтверждает расчёт.



В настоящее время мы проводим исследования (**1**) как перспективного сенсора на катионы аминов. Моделирование (метод MMF94) взаимодействия порфирино-крауна (**1**) с дикатионом 1,3-диаминопропана (**2**) показывает, что происходит разворот фенильных колец и дикатион располагается между краун-субъединицами. Похожая картина наблюдается для более сложных, биологически важных полиаминов – спермидина (**3**) и спермина (**4**).



Оказалось, что в среде ДМСО-водный раствор HCl взаимодействия порфирина (**1**) с указанными аминами не наблюдается, либо оно слишком мало, чтобы вызвать изменения УФ-видимого спектра. Возможно, это связано со слишком сильной сольватацией катионов аминов. Нами продолжаются исследования с использованием других растворителей и их смесей.

ФОСФОРИЛПОДАНДЫ: СИНТЕЗ, КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ И ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА¹

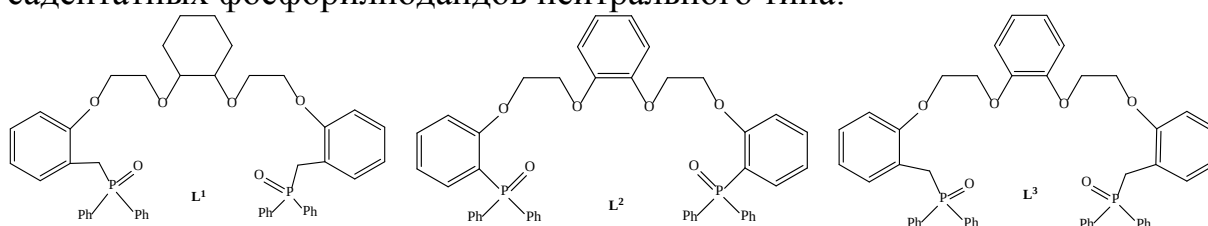
Е.С.Криворотько¹, В.Е.Баулин^{1,2}, О.В.Коваленко¹, И.С.Иванова^{1,3},
Е.Н.Пятова^{1,3}, И.Н.Полякова², А.Ю.Цивадзе¹

¹ Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина
РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект 31.

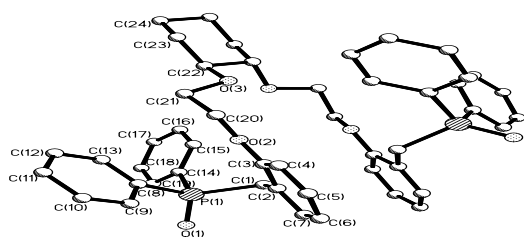
² Институт физиологически активных веществ РАН,
142432 Черноголовка, Северный проезд 1.

³ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект 31.

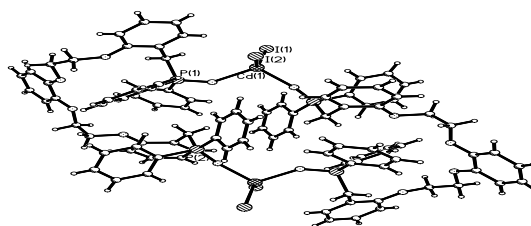
Разработаны высокоэффективные методики синтеза потенциально гексадентатных фосфорилподандов нейтрального типа:



Впервые исследованы комплексообразующие и ион-селективные свойства L^1 , L^2 и L^3 по отношению к катионам щелочных, щелочноземельных, переходных и редкоземельных металлов. Выделены в твердом виде комплексы с Li^+ , Na^+ , K^+ , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , UO_2^{2+} , Nd^{3+} , Er^{3+} и диэтиламинол. Получены монокристаллы и выполнен рентгеноструктурный анализ фосфорилподанда L^1 и комплекса CdI_2 с L^3 .



L^1



CdI_2L^3

На основании данных элементного анализа, ИК-спектров, результатов РСА и ДТА сделан вывод о составе и строении синтезированных металлокомплексных соединений со сравнительным описанием конформационных особенностей структур.

Исследована возможность использования фосфорилподандов L^1 , L^2 и L^3 в качестве активных компонентов экстракционно-хроматографических материалов импрегнированного типа и пластифицированных мембран ионо-селективных электродов.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта РФФИ № 12-03-00991-а и Гранта РФФИ № 11-03-00509.

КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА МОНОСЛОЕВ СПИРОИНДОЛИНОНАФТОКСАЗИНОВ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ВОЗДУХ/ВОДА¹

Куранова Ю.С.^а, Федорова О.А.^б, Арсланов В.В.^а, Райтман О.А.^а

^аИФХЭ РАН 119071, Москва, Ленинский просп., 31-4 pcss_lab@mail.ru

^бИНЭОС РАН 119071, Москва, ул.Вавилова, 28

В настоящее время ведутся интенсивные исследования в области разработки и создания высокочувствительных и селективных молекулярных устройств, способных качественно и количественно определять присутствие ионов переходных и тяжелых металлов в различных средах. Особое внимание уделяется фотохромным соединениям и их производным вследствие возможности передачи информации об изменениях, происходящих с этими молекулами в результате образования металлокомплексов, на внешние регистрирующие устройства. Однако, большинство работ, ведущихся в этом направлении, посвящено растворам оптически активных веществ, тогда как для практики наибольший интерес представляют тонкопленочные системы. Метод монослоев Ленгмюра и пленок Ленгмюра-Блоджетт позволяет формировать на твердых подложках упорядоченные, наноразмерные пленки на основе таких соединений, и эти моно- или полислойные системы могут быть использованы в качестве рабочих элементов различных сенсорных устройств. Важнейшим классом органических фотохромов являются спиропираны и их производные спиронафтоксазины (СНО), привлекающие пристальное внимание исследователей благодаря сочетанию в одной молекуле фоточувствительности со способностью к молекулярному распознаванию. В связи с этим целью данной работы являлось изучение фотохромных и комплексообразующих свойств пленок СНО на границе раздела воздух/вода методом монослоев Ленгмюра и с помощью оптоволоконной спектрофотометрии. Проведены сравнительные исследования фотохромизма спиро[индолино-2,3'-[3h]нафто[2,1-b]-[1,4]оксазина в растворах и на поверхности раздела фаз. Выявлены кинетические закономерности фотопревращений этого соединения под действием УФ-облучения и темновой релаксации. Установлено, что СНО сохраняет свои фотохромные и сенсорные свойства при переходе из растворов в двумерное конденсированное состояние. Изучены комплексообразующие свойства монослоев спиро[индолино-2,3'-[3h]нафто[2,1-b]-[1,4]оксазина на поверхности раздела фаз. Показана принципиальная возможность использования СНО для формирования прекурсионных слоев с заданной организацией с целью получения твердотельных элементов сенсоров на основе пленок Ленгмюра-Блоджетт таких соединений. Продемонстрирована возможность управления комплексообразованием спиронафтоксазинов в монослоях, что открывает широкие перспективы для создания многоразовых датчиков для селективного определения тяжелых металлов.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (Программа П8(5) и РФФИ (Проект 13-03-12473_офи_м2)

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ БИСКРАУНИРОВАННОГО ТРИТИОФЕНА С ВИОЛОГЕНАМИ¹

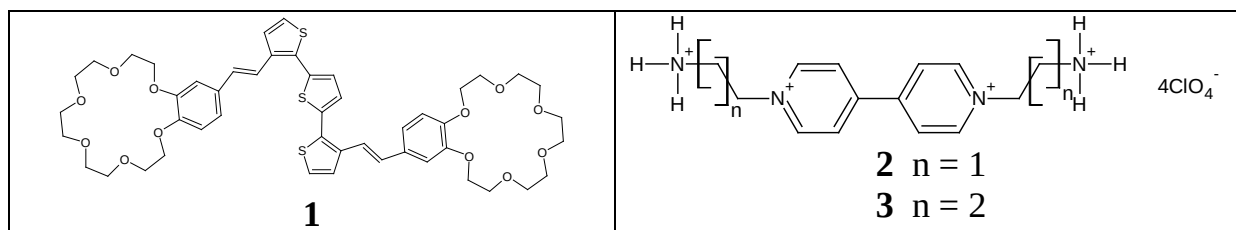
А.А. Космачева^a, Е.В. Луковская^a, О.А. Федорова^{a,b}, Ю.В. Федоров^{a,b},
А.А. Бобылева^a, Н.Э.Шепель^b, А.В. Анисимов^a

^a Химический факультет Московского государственного университета
им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

^b Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
Москва, Россия

Синтезирован 3,3''-дизамещенный тритиофен с 18-краун-6 эфирными группами и изучено его комплексообразование с диаммонийными солями виологенов методами спектрофотометрического титрования, электрохимическими и ЯМР ¹H. Показано, что краун-эфирные фрагменты в растворе ацетонитрила связывают катионы диаммония с образованием комплекса состава 1:1. На основании полученных данных предложена структура супрамолекулярного ансамбля.

В настоящей работе исследовалось взаимодействие соединения **1** с диаммонийными солями виологенов **2** и **3**.



Рассчитанные значения логарифмов констант устойчивости методом спектрофотометрического титрования составили 6.7 ± 0.3 и 7.6 ± 0.3 для [1·2] и [1·3], соответственно. Флуоресцентный анализ растворов исходного лиганда, а также смеси лиганда с виологенами **2** и **3** при длине волны возбуждения равной 330 нм. для [1·2] $\phi_{\text{фл}}, \% = 6.9$, для [1·3] - 7,7.

Для анализа структуры образующихся комплексов была проведена оптимизация структур исходного лиганда и предполагаемых комплексов методом РМ6 с помощью программы МОРАС. Согласно полученным данным, длины метиленовой цепочки виологенов **2** и **3** достаточно для одновременной координации двух аммонийных групп по двум краун-эфирным макроциклам лиганда **1** (теплота образования -1904.4 эВ).

Для подтверждения структуры комплексов с виологенами были проведены ЯМР эксперименты с системой [1·2], которая по данным электрохимических исследований является более устойчивой.

Проведенные физико-химические исследования процесса комплексообразования данного лиганда с виологенами в дальнейшем будут полезны для изучения фотоиндуцированного процесса переноса электрона с донорной части системы на акцепторную, что в перспективе может быть использовано при построении оптических устройств различного назначения.

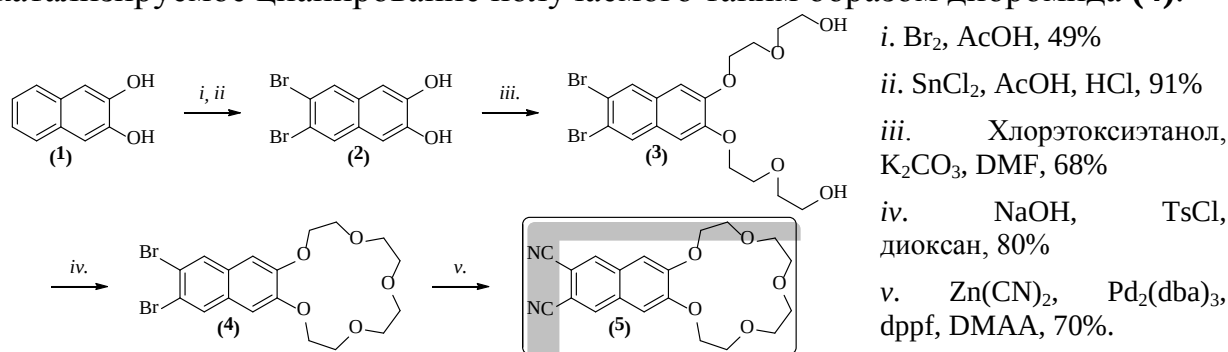
¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 12-03-00707.

СИНТЕЗ ТЕТРА-15-КРАУН-5-НАФТАЛОНИТРИЛА – ПРЕКУРСОРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КРАУН-ЗАМЕЩЕННЫХ НАФТАЛОЦИАНИНОВ

Е.А. Сафонова, А.Г. Мартынов, Ю.Г. Горбунова, А.Ю. Цивадзе
*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва, Ленинский пр. 31, стр. 4, e-mail: Matrynov.Alexandre@gmail.com*

Для создания новых материалов на основе фталоцианинов, актуален поиск подходов к получению функционализированных фотосенсибилизаторов с оптимизированными физико-химическими свойствами, способных к контролируемой супрамолекулярной сборке под воздействием внешних факторов.

С целью получения фталоцианинов с расширенной π -системой, исходя из 2,3-дигидроксинафталиа (1) был впервые получен 15-краун-5-замещенный нафталонитрил (5) – прекурсор для синтеза краун-замещенных нафталоцианинов – фотосенсибилизаторов в ближнем ИК-диапазоне, способных к катион-индуцированной агрегации. Ключевыми стадиями предложенного и реализованного нами подхода являются замыкание краун-эфирного кольца по реакции Окахары в диоле (3) и Pd-катализируемое цианирование получаемого таким образом дибромида (4).



Циклотетрамеризация нафталонитрила (5) в кипящем изоамиловом спирте в присутствии основания DBU и $\text{Mg}(\text{OAc})_2$ в качестве темплата привела к получению нафталоцианината магния $\text{Mg}[(15\text{C}5)_4\text{Nc}]$, характеризующегося интенсивным поглощением света в ближней ИК-области (λ_{max} 768 нм). Образование супрамолекулярного димера в присутствии катионов калия привело к гипсохромному смещению максимума поглощения комплекса из ближней ИК- в красную область спектра (λ_{max} 707 нм). Благодаря этому, краун-замещенные нафталоцианинаты могут быть перспективными компонентами новых переключаемых оптических материалов, работающих в длинноволновом диапазоне.

Благодарность: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта МК-1606.2013.3 и ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы" (соглашение 8428).

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ И ЖЕЛЕЗА В КАЧЕСТВЕ ЭФФЕКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОДЕЛЕЙ Ni(Fe)-ДИОКСИГЕНАЗ.

Л.И. Матиенко, Л.А. Мосолова, В.И. Бинюков, Е.М. Миль, Г.Е. Заиков
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН.
119334 Москва, ул. Косыгина 4.

Ранее было установлено, что гетеробиядерные гетеролигандные тройные комплексы $\text{NiII}(\text{acac})_2 \cdot \text{MSt} \cdot \text{PhOH}$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{Li}$) представляют собой высоко эффективные катализаторы окисления этилбензола молекулярным кислородом в α -фенил этил гидропероксид (ФЭГ) (Патент РФ, авторы Л.И. Матиенко, Л.А. Мосолова). В качестве одной из причин необычайно высокой устойчивости тройных комплексов в условиях окисления может быть формирование супрамолекулярных структур $\{\text{NiII}(\text{acac})_2 \cdot \text{MSt} \cdot \text{PhOH}\}_n$ вследствие межмолекулярных водородных связей. В пользу этого предположения свидетельствует наблюдаемое нами с помощью метода АСМ формирование наноструктур (средняя высота 80 нм (NaSt), 10 нм (LiSt)) на основе тройных комплексов $\text{NiII}(\text{acac})_2 \cdot \text{MSt} \cdot \text{PhOH}$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{Li}$) на кремниевой поверхности за счёт межмолекулярных Н-связей.

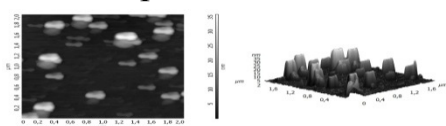


Рис.1. АСМ двух- и трёх-мерный имидж наноструктур на основе $\text{Ni}_2(\text{OAc})_3(\text{acac}) \cdot \text{MP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

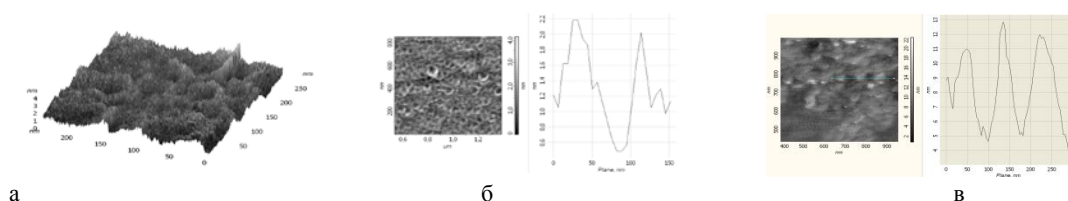


Рис.2. АСМ трех- и двух-мерный имидж макроструктур на основе $\text{Fe}_x(\text{acac})_y 18\text{C6m}(\text{H}_2\text{O})_n$, (а,б), двух-мерный имидж наноструктур на основе $\text{Fe}_x(\text{acac})_y \text{СТАВ}_p(\text{CHCl}_3)_q$ (в).

Мы использовали АСМ метод также с целью исследования возможности формирования за счёт межмолекулярных Н-связей супрамолекулярных наноструктур на основе гетеролигандных комплексов $\text{Ni}_2(\text{OAc})_3(\text{acac}) \cdot \text{MP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{MP}=\text{N}$ -метилпирролидон-2), $\text{Fe}_x(\text{acac})_y 18\text{C6m}(\text{H}_2\text{O})_n$ и $\text{Fe}_x(\text{acac})_y \text{СТАВ}_p(\text{CHCl}_3)_q$. Комплексы являются эффективными катализаторами окисления этилбензола в ФЭГ, а также функциональными моделями Ni(Fe) диоксигеназ $\text{NiII}(\text{FeII})\text{-ARD}$. Мы впервые наблюдали различную структурную самоорганизацию комплексов никеля (Рис.1) и железа (Рис.2, а-в) (Н-связи) на модифицированной кремниевой поверхности.

КОНТАКТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ЩЕЛОЧНОЙ МЕТАЛЛ/СЕРОСОДЕРЖАЩИЙ ГЕТЕРОЦИКЛ

А.М. Михайлова¹, В.В. Ефанова¹, Г.И. Сигейкин²

¹ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет
имени Гагарина Ю.А.»

Политехническая, 77, Саратов, Россия, 410054

²ФГБУ науки Межведомственный центр аналитических исследований в
области физики, химии и биологии при Президиуме Российской
академии наук

Вавилова, 44, корп. 2, Москва, Россия, 119333

Специфичность органических комплексов с переносом заряда (КПЗ) и ион-радикальных солей (ИРС) с проводимостью порядка 10^{-2} - 10^{-6} См/см заключается в том, что при контакте некоторых из них со щелочными и щелочно-земельными металлами вместо короткого замыкания по электронным носителям заряда возникает э.д.с. Такая система может функционировать как источник энергии. Проведены исследования поведения электрохимических систем, организованных путем непосредственного контакта анода - щелочного металла (Li или Li-Al-сплав) и катода - органического полупроводника, выбранного из ряда производных фенотиазина (ФТА), тиопирана (ТП) и бензофульвалена (БТФ).

Потенциодинамическим методом исследовались твердофазные электрохимические ячейки прямого контакта щелочной металл | органический полупроводник. Установлено, что в гетероструктурах на основе прямого контакта щелочного металла с полупроводником р-типа возможен как ионный, так и электронный механизмы переноса заряда. Проведенные исследования позволили заключить, что в исследуемых системах протекают многостадийные процессы, которые сопровождаются химическими реакциями и изменением сопротивления, как исходного катодного материала, так и продуктов катодного восстановления.

На рис. 1 представлена потенциограмма свежеприготовленной ячейки Li | TPClO_4 с наработанным контактным слоем, снятые при условии начала цикла с анодной поляризации [1].

Анализ анодных поляризационных кривых, исследованных систем прямого контакта, проведен в предположении существования переходного изолирующего по электронным носителям заряда слоя LiClO_4 на поверхности металлического анода в результате наработки продуктов катодного восстановления. При анодной поляризации, ток через гетеропереход определяется инжекцией дырок из органического полупроводника в изолирующий слой LiClO_4 , обедненный электронными носителями заряда.

Реакции катодного восстановления КПЗ и ИРС обсуждаются на молекулярном уровне, но при их написании зачастую игнорируется то важное обстоятельство, что последние протекают в твердой фазе. Внедрение в структуру ионов металла (M^+) возможно при её деформации. Деформация связана,

прежде всего, с перемещением анионов. С электрохимических позиций внедрение катиона лития при контакте лития с КПЗ или ИРС под действием электрического поля, происходит стимуляция саморазряда в соответствии с электродными процессами анодного окисления лития: $\text{Li} - 1\text{e}^- \rightarrow \text{Li}^+$, и катодного восстановления органического полупроводника ионной соли (рис.2).

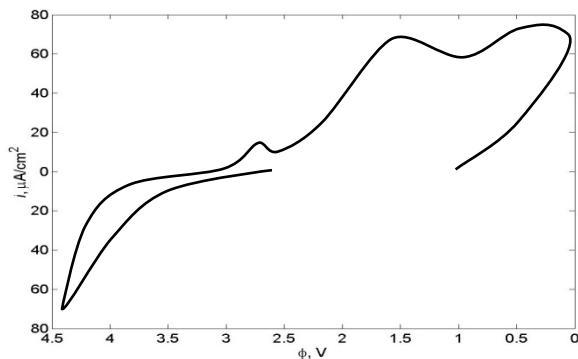


Рис.1. Первый цикл потенциограммы ячейки $\text{Li} | \text{TPIClO}_4$ при условии начала цикла с анодной поляризации при скорости сканирования потенциала $v_p = 2 \text{ мВ/с}$

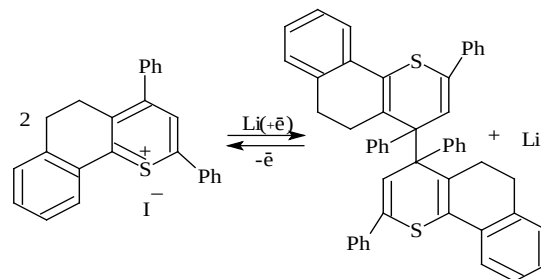


Рис.2. Схема внедрения катиона лития при контакте лития с КПЗ или ИРС под действием электрического поля и катодного восстановления органического полупроводника

Для того чтобы объяснить полученные экспериментальным путем результаты, нами предпринята попытка квантово-химическим расчетом обосновать возможность возникновения самоорганизованных структур в системах непосредственного контакта щелочной металл | органический полупроводник. Методом теории функционала плотности в варианте B3LYP исследована электронная структура тиопирана (рис.1), образующегося при его одноэлектронном восстановлении, а также возможных продуктов нуклеофильной реакции катиона органического полупроводника с иодид-ионом соответствующих замещенных тиопиранов и системы, в которой реализуется взаимодействие $\text{S} \dots \text{I}^-$. Анализ зарядового распределения в молекулярных системах и электронной плотности в НСМО приводят к одному и тому же выводу в отношении региоселективности нуклеофильного присоединения иодид-иона к катиону [2].

Квантово химический расчет предполагает в качестве наиболее вероятного направления в короткозамкнутых электрохимических системах щелочной металл | органический полупроводник гомолитической восстановительной димеризации катиона и сочетание по атому углерода в γ -позиции гетероцикла с образованием прочной $\text{C}-\text{C}$ связи.

Список использованных источников

1. Ефанова В.В., Калашникова С.Г., Михайлова А.М., Симаков В.В. // Электрохимия. — 2003. - Т. 39. - № 5. - С.646-650.
2. Панкратов А.Н., Ефанова В.В., Васильченко Н.И., Федотова О.В. // Вестник Саратовского государственного технического университета. - 2006. - №3. — Вып. 1. - С.26-34.

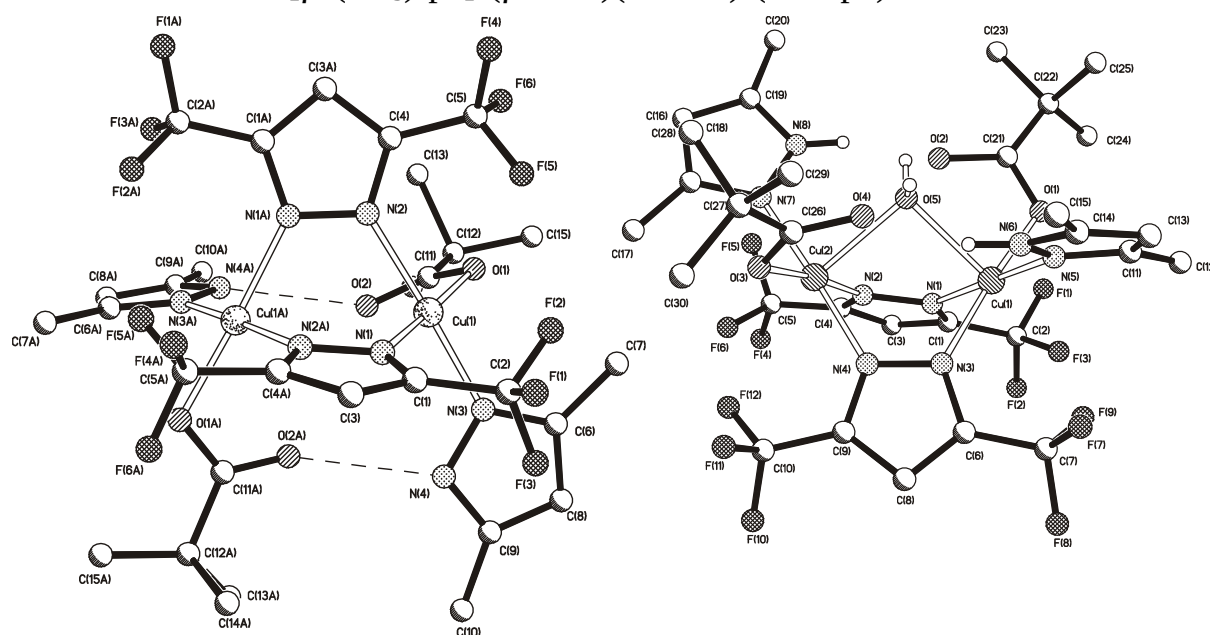
ОБРАТИМОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ ВОДЫ К БИЯДЕРНЫМ КОМПЛЕКСАМ, В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПРИРОДЫ ИСПОЛЬЗУЕМОГО РАСТВОРИТЕЛЯ¹

М.А.Уварова, И.В.Нефедова, М.А.Голубничая, С.Е.Нефедов

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

snef@igic.ras.ru

Показано, что в результате мостикового лигандного обмена в реакциях комплексов $M_2(\mu\text{-dmpz})_2(\text{OOCR})_2(\text{Hdmpz})_2$ ($M=\text{Zn, Cu, Co}$; $R=\text{Bu}^t, \text{Me, Ph}$; $\text{Hdmpz} = 3,5\text{-диметилпиразол}$) с кислым 3,5-бис(трифторметил)пиразолом ($(\text{CF}_3)_2\text{pzH}$), содержащем в 3, 5 положениях акцепторные трифторметильные заместители, образуются биядерные комплексы $M_2[\mu\text{-(CF}_3)_2\text{pz}]_2(\text{OOCR})_2(\text{Hdmpz})_2$. В полученных комплексах, из-за влияния заместителей, мостиковые $(\text{CF}_3)_2\text{pz}$ – лиганды являются более слабыми донорами по сравнению с dmpz . Изменение природы донорного лиганда, согласно данным РСА, приводит к существенному изменению геометрии полученных комплексов. Кроме того, на примере соединений меди(II), обнаружено обратимое присоединение молекулы воды при кристаллизации из гексана или полярного хлористого метилена с образованием комплексов $\text{Cu}_2[\mu\text{-(CF}_3)_2\text{pz}]_2(\mu\text{-OH}_2)(\text{OOCR})_2(\text{Hdmpz})_2$.



Таким образом, природа используемого растворителя может играть определяющую роль при нанесении биядерных комплексов на поверхность.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 11-03-00824, 11-03-01157, 12-03-31339), Президиума и отделения химии и наук о материалах Российской академии наук, а также Совета по Грантам Президента Российской Федерации (МК-4452.2013.03)

УПРАВЛЕНИЕ ГИДРОФИЛЬНО-ЛИПОФИЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ ПОВЕРХНОСТЕЙ ТВЕРДЫХ ПОДЛОЖЕК: ХИМИЧЕСКАЯ ПРИВИВКА И МЕТОД ЛБ¹

Репина Т.И., Арсланов В.В., Райтман О.А.

ИФХЭ РАН 119071, Москва, Ленинский просп., 31/4 pcss_lab@mail.ru

Формирование самоорганизованных моно- и полислоев на границе раздела фаз продолжает оставаться актуальным направлением исследований на протяжении последних десятилетий. Интерес к таким системам обусловлен возможностью их использования в твердотельной микроэлектронике, электрохимических процессах, гетерогенном катализе и др. Одним из способов получения подобных структур является классический метод переноса монослоев Ленгмюра-Блоджетт, однако, эта методика имеет ряд ограничений. Наиболее заметные из них – низкая адгезия к подложке, переворот молекул ЛБ-слоев при получении полярных пленок X- и Z-типов, сложность получения гетеропленок из слоев дифильных соединений с различными функциональными группами и т.п. Так, например, несмотря на интенсивные исследования новых полифункциональных материалов на основе азамacroциклических и тетрапиррольных соединений до настоящего времени не решена задача переноса, и закрепления таких молекул на подложках из стекла, кварца, кремния, благородных металлов и т.д. Одним из решений данной проблемы является аппретирование поверхности твердых материалов, т.е. её подготовка к нанесению различных функциональных соединений. Настоящая работа посвящена изучению влияния химического модифицирования стеклянных подложек различными соединениями на состав, стабильность и смачиваемость формируемых поверхностей и сопоставлению этих характеристик с данными для пленок, получаемых методом ЛБ. Установлено, что прививка на стеклянные подложки длинноцепочечных насыщенных углеводородов не только приводит к высоким значениям краевого угла деионизованной воды, но и существенно повышает стабильность модифицирующего слоя по сравнению с аналогичными ЛБ-пленками. Обсуждается влияние таких гидрофильных функциональных групп, как $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $\text{PO}_3^{(2-)}$, на величину краевого угла смачивания. Показано, что варьирование длины алкановых цепочек с одновременной функционализацией молекулы-модификатора различными гидрофильными группами позволяет изменять краевой угол жидкости на модифицированной поверхности в заданном направлении, т.е. управлять гидрофильно-липофильными свойствами твердых подложек. Показано что сочетание методики послойной химической сборки функциональных слоев с техникой ЛБ позволяет получать плотноупакованные, однородные, наноразмерные пленки, с заданным составом и свойствами на поверхности твердых подложек.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант 12-03-93105 НЦНИЛ_а)

ТОПОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ ПРЯМОГО КОНТАКТА ЩЕЛОЧНОЙ МЕТАЛЛ- ПОЛУПРОВОДНИК Р-ТИПА

В.В. Ефанова¹, А.М. Михайлова¹, Г.И. Сигейкин², Н.Н. Ковынева¹

¹ ФГОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет
имени Гагарина Ю.А.»
Политехническая, 77, Саратов, Россия, 410054

² ФГБУ науки Межведомственный центр аналитических исследований в
области физики, химии и биологии при Президиуме Российской
академии наук
Вавилова, 44, корп. 2, Москва, Россия, 119333

На контактах лития с молекулярными комплексами с переносом заряда и ион-радикальными солями, относящимися к полупроводникам р-типа, возникают переходные слои, отличающиеся по своим электрофизическим свойствам от объема исходной неметаллической фазы. Образование таких слоев может контролировать кинетику анодных и катодных процессов. Топоелектрохимические процессы исследованы сравнительно мало, особенно это относится к границам лития с органическими полупроводниками, которые вообще не рассматривались с этой точки зрения.

При исследовании электрохимических процессов, протекающих на границах прямого контакта лития с органическими полупроводниками: гексахлорстаннат 2,6-дифенилтиопирилия ((ТП1)₂SnCl₆), гексахлорстаннат 2,6-дифенил-3,5-диметилтиопирилия ((ТП2)₂SnCl₆), трийодид 2,4-дифенил-7,8-бензо-5,6-дигидротиохромилия (ТП3I₃), перхлорат 2-фенил-4-нитрофенил-7,8-бензо-5,6-дигидротиохромилия (ТП4ClO₄) обнаружено, что при катодном гальваностатическом включении образуется переходный слой интерфазы, состоящий из продуктов электрохимической димеризации серосодержащих гетероциклов и твердоэлектролитных носителей э.д.с. в виде продуктов катодного восстановления неорганических анионов: LiCl, Li₂SnCl₆, LiI, I₂, Li₂O.

Экспериментально полученные стационарные катодные вольтамперные характеристики не подчиняются классическим уравнениям электрохимической кинетики и электрофизики полупроводников. Пространственный заряд в слоях литиевых органических интерфаз создают ионы Li⁺, SnCl₆²⁻, SnCl₆⁻, Cl⁻, I⁻, I₃⁻, LiCl, ClO₄⁻, обеспечивающие выполнимость модели ТОПЗ за счет инъекции Li⁺ из металла катода по соответствующим топохимическим реакциям образования твердотельных фаз и их диссоциативного распада.

Механизм катодного заряда при гальваностатическом включении системы $\text{Li}[(\text{ТП}2)_2\text{SnCl}_6]$, представлен на схеме (1)-(2):

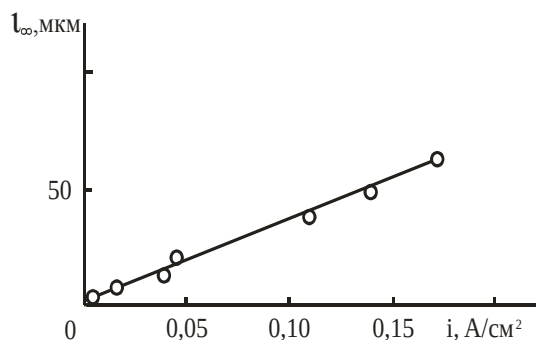
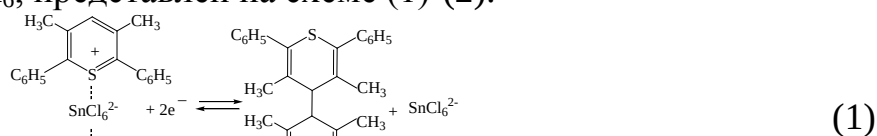


Рис.1. Зависимость стационарной толщины слоя переходной интерфазы от плотности тока катодного гальваностатического включения системы $\text{Li}/(\text{ТП}2)_2\text{SnCl}_6$ при 298К.

Катодные топоэлектрохимические хронопотенциограммы смешанной кинетики по модели ТОПЗ на начальных участках спрямляются в параболических координатах $\eta - \sqrt{t}$, и по угловым коэффициентам этих прямых были рассчитаны толщины литийсодержащих переходных интерфазных слоев. Они увеличиваются пропорционально плотности катодного тока при максимальных значениях $L_\infty^{\text{max}} = 30-65$ мкм (см. рис.).

ЛИТЕРАТУРА

1. А.М. Михайлова, В.В. Ефанова. Гексахлорстаннаты тиопирилия в короткозамкнутых системах со щелочным металлом // Электрохимия. - 2007. - Т. 43. - № 6. - С. 680–687.
2. В.В. Ефанова, А.М. Михайлова. Исследование топоэлектрохимических процессов, протекающих на границах лития с органическим полупроводником на основе гексахлорстаннатов тиопирилия, методом гальваностатического включения // Электрохимическая энергетика. - 2006. - Т. 6. - №4. - С. 202-209.

ВЛИЯНИЕ СТАБИЛИЗИРУЮЩЕЙ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ НА СОСТАВ НАНОЧАСТИЦ КОБАЛЬТА

Соколов М.Е., Войчиховская С.А.

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

В настоящей работе проведено исследование локального атомного строения наночастиц кобальта стабилизированных в структуре полимерной матрицы методом рентгеновской спектроскопии поглощения EXAFS (Рис.1). Стабилизирующая полимерная матрица исследованных образцов представляла собой сополимер акриловой кислоты (АК) с этилметакрилатом (ЭМА) (соотношение мономеров 1:10 и 1:100).

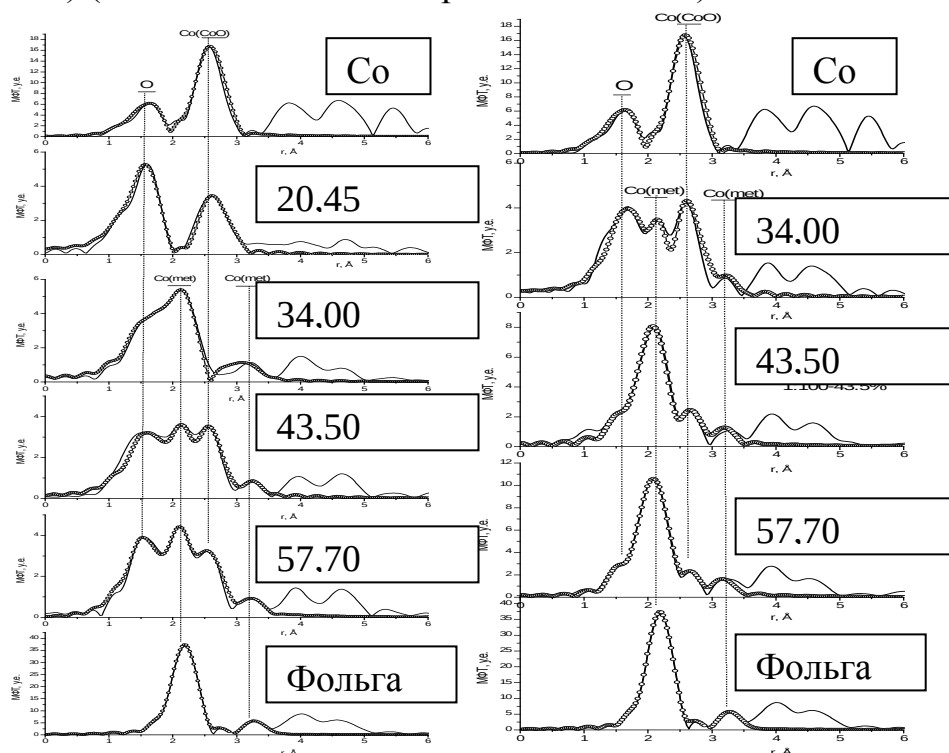


Рис. 1. МФТ EXAFS CoK-краев поглощения образцов кобальтсодержащих нанокомпозитных полимерных материалов: (а) – сополимер АК : ЭМА - 1:10, (б) - сополимер АК : ЭМА - 1:100.

Установлено, что наночастицы кобальта имеют структуру «металлическое ядро - оксидная оболочка», а вариации оксидной и металлической составляющей частиц определяются количеством карбоксильных групп в цепи стабилизирующего полимера, а также количеством вводимого $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ при синтезе наночастиц (Табл.1).

Табл.1. Состав наночастиц кобальта по данным МФТ EXAFS.

№	Концентрация Co введенного в полимерную матрицу, масс.%	Отношение фазы Co и CoO	
		Сополимер 1:10	Сополимер 1:100
1	20,45	0:100	-
2	34,00	30:70	15:85
3	43,50	22:78	50:50
4	50,70	24:76	50:50

ПОЛУЧЕНИЕ 2D УПОРЯДОЧЕННЫХ АСАМБЛЕЙ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ КОБАЛЬТА

Репина И.Н., Соколов М.Е.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар
arhiiren@inbox.ru

На сегодняшний день актуальной фундаментальной и прикладной задачей физики, химии, материаловедения и других смежных областей является получение 2D - упорядоченных ансамблей магнитных наночастиц, которые могут использоваться в системах записи и хранении информации, а также в оптических и электрических сенсорных системах. Перспективным методом получения 2D - упорядоченных ансамблей магнитных наночастиц является метод Ленгмюра – Блоджетт (ЛБ). Однако, в настоящее время данный подход для получения подобных магнитных систем, практически не использован. Поэтому, целью работы было получение узкодисперстных наночастиц кобальта в растворе, а также получение 2D – упорядоченных ансамблей на поверхности твердых подложек методом ЛБ.

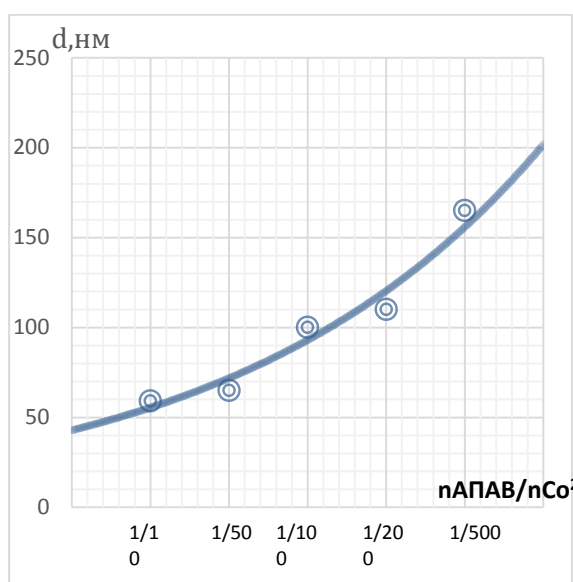


Рис.1. Зависимость диаметра частиц от мольного соотношения $\text{StNa} / \text{Co}^{2+}$

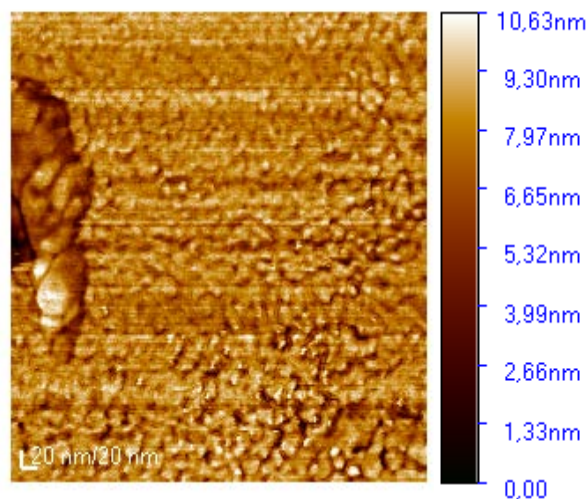


Рис.2. Топология пленки ЛБ наночастиц кобальта

Наночастицы кобальта получали восстановлением CoCl_2 боргидридом натрия в водной среде в присутствии стеарата натрия (StNa) в качестве стабилизатора (критическая концентрация мицеллообразования стеарата натрия по данным кондуктометрии равна 0,0001 моль/л). Размер образующихся наночастиц кобальта зависел от мольного соотношения StNa и Co^{2+} в исходном мицеллярном растворе и варьировался в пределах 50-150 нм (рис.1). Для получения 2D – упорядоченных ансамблей на поверхности твердых подложек методом ЛБ была выбрана система с соотношением $\text{StNa} / \text{Co}^{2+}$ - 1/10. На рис.2. приведено изображение перенесенных на кварцевую подложку наночастиц кобальта с последующим отжигом при 300°C в инертной атмосфере.

СТРУКТУРА И ЭНЕРГИЯ КОМПЛЕКСОВ ВКЛЮЧЕНИЯ СТИРИЛОВЫЙ КРАСИТЕЛЬ - КУКУРБИТ[7]УРИЛ

А.С. Степко, В.Г. Авакян, А.И. Ведерников, П.В. Лебедев-Степанов,
Н.А. Лобова, С.П. Громов

Центр фотохимии РАН, 119421, Москва, ул. Новаторов, 7а/1

С использованием квантово-химических методов DFT (функционал PBE, трехэкспонентный базис, программа Priroda Д. Н. Лайкова) и PM3 (стандартные параметры, программа FireFly А. А. Грановского) проведено сравнительное исследование зависимости структуры и энергии комплексов кукурбит[7]урилла (CB[7]) с дикатионами стироловых красителей, различающихся длиной аммонийалкильного *N*-заместителя. Параллельно для данных комплексов проведено спектрофотометрическое определение констант связывания, а также структурные исследования методом ЯМР.

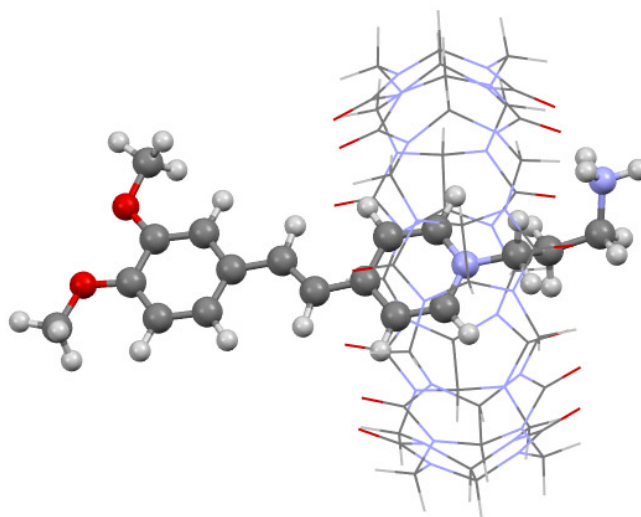


Рис. 1. Полученная путем оптимизации методом DFT структура комплекса 1-(3-аммониопропил)-4-[(*E*)-2-(3,4-диметоксифенил)этил]пиридиний@CB[7]

Оба расчетных метода предсказывают внедрение дикатиона красителя в полость CB[7], причем в согласии с данными спектроскопии ЯМР в полости находится фрагмент *N*-аммонийалкилпиридиния, на котором сосредоточена основная часть заряда. Максимальная энергия связывания зафиксирована для красителя с аммонийпропильным *N*-заместителем. Учитывая тот факт, что в качестве гостя при образовании комплекса включения выступает дикатион, основной вклад в энергию связывания вносит электростатическое взаимодействие.

Проведенное исследование представляет интерес для хемосенсорики. Работы выполнялись при поддержке грантов Президиума РАН, РФФИ и Федеральной целевой программы.

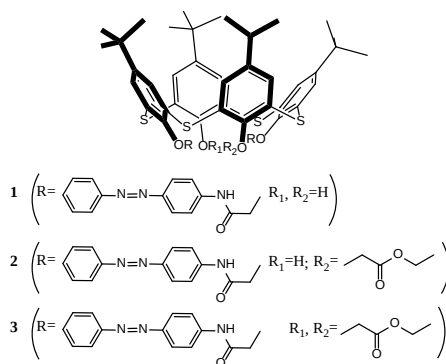
СИНТЕЗ РАЗЛИЧНОЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ *p*-ТРЕТ-БУТИЛТИАКАЛИКС[4]АРЕНА, СОДЕРЖАЩИХ ОДНОВРЕМЕННО АМИДОАЗОБЕНЗОЛЬНЫЕ И СЛОЖНОЭФИРНЫЕ ФРАГМЕНТЫ

А.А. Вавилова, Р.В. Носов, И.И. Стойков

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

Создание фотоконтролируемых селективных комплексообразователей на анионы открывает новые перспективы применения молекулярных сенсоров. Подобные структуры способны под действием УФ облучения обратимо менять конформацию рецептора, тем самым изменяя селективность по отношению к изучаемым субстратам. Одной из широко используемых фотоактивных функциональных групп является азобензольный фрагмент, который способен переходить из *транс*-формы в *цис*-форму под действием УФ облучения.

Для синтеза фотопереключаемых синтетических рецепторов в качестве молекулярной строительной платформы нами был выбран *p*-трет-бутилтиакаликс[4]арен. Данный макроцикл позволяет варьировать число и пространственное расположение участков связывания. В качестве фотоактивной функциональной группы нами был выбран амидоазобензольный фрагмент.



Синтезирован ряд производных тиакаликсарена **1-3**, содержащих на нижнем ободе одновременно амидоазобензольные и сложноэфирные группы, в конформациях *конус* и *1,3-альтернат*. Полученные макроциклы были охарактеризованы с помощью ряда физических методов: ЯМР ¹H, ¹³C, ИК-спектроскопии, MALDI масс-спектрометрии. Изученные тиакаликсарены показали высокую комплексообразующую способность по отношению к некоторым анионам солей *n*-тетрабутиламмония (F⁻ и Cl⁻).¹

¹ Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 12-03-31314 мол_а.

СИНТЕЗ БИС- и ТРИС(ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНОВ

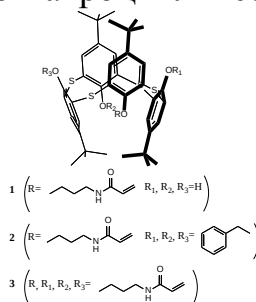
Р.В. Носов, А.А. Ерохин, И.И. Стойков

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

Проблема создания высокоселективных синтетических рецепторов на различные типы субстратов является интенсивно развивающейся областью супрамолекулярной химии. Перспективным подходом к созданию высокоэффективных рецепторов является объединение производных предорганизованных макроциклических платформ в полимакроциклические рецепторы с различным числом связывающих групп и различным расположением их в пространстве. Включение в структуру рецептора нескольких предорганизованных макроциклических платформ позволяет реализовать кооперативное распознавание связывающих субстратов.

В качестве предорганизованной макроциклической платформы для создания полимакроциклических производных нами был выбран *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арен. Возможность его существования в трех конфигурациях: конус, частичный конус и 1,3-альтернат делает молекулярную строительную платформу тиакаликсарена исключительно удобной для дизайна мультикаликсареновых структур.

В качестве прекурсоров для синтеза мультикаликсареновых синтетических рецепторов нами были предложены моно- и тетразамещенные производные тиакаликсарена **1-3** в конфигурации 1,3-альтернат, содержащие в своем составе акриламидные функции по нижнему ободу макроцикла. Акриламидные производные содержат активированную двойную С-С связь, что позволяет вовлекать данные соединения в гетеро-реакцию Михаэля. В мягких условиях и с высокими выходами были получены мультикаликсарены, содержащие в своем составе различное число макроциклических фрагментов.



Все синтезированные соединения были получены с высокими выходами и охарактеризованы рядом физических методов: ЯМР ^1H , ^{13}C , NOESY ^1H - ^1H , ИК спектроскопией, MALDI масс-спектрометрией.¹

¹ Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 12-03-00252-а.

СИНТЕЗ НОВЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПРОИЗВОДНЫХ *n*-ТРЕТ-БУТИЛТИАКАЛИКС[4]АРЕНА, СОДЕРЖАЩИХ ПЕПТИДНЫЕ ГРУППЫ ПО НИЖНЕМУ ОБОДУ

П.Л. Падня, Р.Р. Даминова, А.Н. Кадырова,
О.А. Мостовая, И.И. Стойков

*Химический институт им. А.Бутлерова, Казанский (Приволжский)
федеральный университет, 420008, Казань, ул. Кремлёвская, 18*

Дизайн водорастворимых синтетических рецепторов является одной из интенсивно развивающихся областей супрамолекулярной химии, поскольку большинство биологических процессов протекает в воде. Изучение таких соединений открывает перспективы для создания новых типов «хозяев», способных взаимодействовать с биологически важными соединениями в условиях, максимально приближенных к условиям внутренней среды организма.

Одной из самых удобных макроциклических платформ является *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арен. Достижение высокой растворимости в воде достигается обычно введением различных заряженных фрагментов, таких как аммонийные, карбоксильные, сульфогруппы, пептидные фрагменты позволяет повысить растворимость макроциклов в воде. Нами в качестве таких фрагментов были предложены глицильные и глицилглицильные.

Целью данного исследования были синтез и изучение свойств водорастворимых ионных соединений на основе *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена, содержащих глицильные и глицилглицильные фрагменты по нижнему ободу. Структура полученных макроциклов охарактеризована комплексом физических методов - ЯМР ^1H и ИК-спектроскопией, масс-спектрометрией, индивидуальность - измерением температуры плавления и ТСХ, а состав - элементным анализом. Установлено взаимодействие полученных соединений с ДНК в воде методами УФ и флуоресцентной спектроскопии. Размеры полученных агрегатов были определены с помощью метода динамического светорассеяния¹.

¹ Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 13-03-00498 а.

ПЕПТИДНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ *n*-ТРЕТ-БУТИЛТИАКАЛИКС[4]АРЕНА, СОДЕРЖАЩИЕ ТРИПТОФАНОВЫЕ ФРАГМЕНТЫ НА НИЖНЕМ ОБОДЕ: СИНТЕЗ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ПО ОТНОШЕНИЮ К КАТИОНАМ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

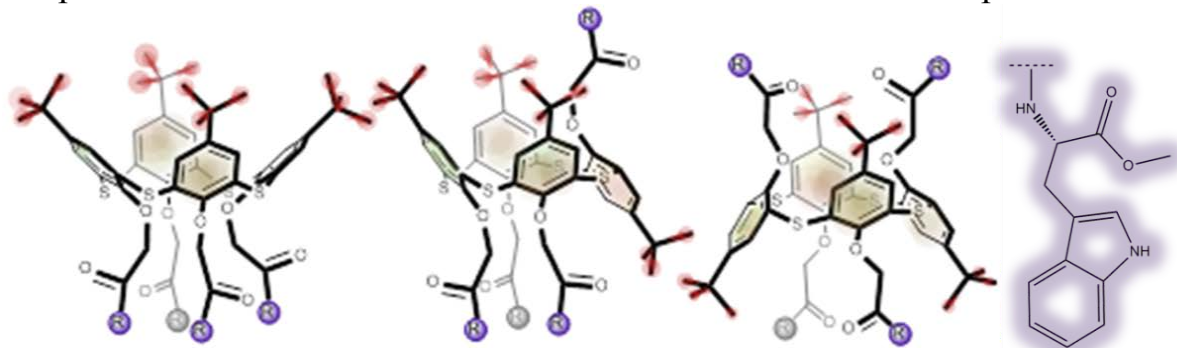
А.С. Демидова, Р.Р. Ситдилов, О.А. Мостовая, И.И. Стойков

Химический институт им. А.Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008, Казань, ул. Кремлёвская, 18

Разработка оптически активных супрамолекулярных систем является одной из перспективных и бурно развивающихся областей супрамолекулярной химии. Изучение комплексообразования подобных структур с различными субстратами, в частности, с катионами переходных металлов, позволяет разработать подходы к созданию материалов, на основе которых возможно получение высокоэффективных сенсорных систем.

n-Трет-бутилтиакаликс[4]арены являются удобной платформой для синтеза функциональных материалов с заданными свойствами, так как позволяют варьировать пространственную организацию заместителей, осуществлять самосборку с катионами *d*-металлов. Модификация нижнего обода оптически активными фрагментами позволяет создавать системы, чувствительные к хиральным субстратам.

Для получения оптически активных материалов были синтезированы производные *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена в трех конформациях (*конус*, *частичный конус*, *1,3-альтернат*), содержащие амидотриптофановые фрагменты. Полученные соединения были охарактеризованы комплексом физико-химических методов – одномерной и двумерной ЯМР -, ИК -, УФ - спектроскопии и MALDI масс-спектрометрии¹. Взаимодействие полученных пептидотиакаликсаренов с рядом катионов металлов, а также стехиометрия комплексов были исследованы с помощью УФ-спектроскопии.



¹ Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 13-03-00498 а.

ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОВ ОТРАЖЕНИЯ И ПРОПУСКАНИЯ МОНОСЛОЕВ ЛЕНГМЮРА НА ЖИДКОЙ И ТВЕРДОЙ ПОДЛОЖКЕ¹

С.Д. Стучебрюков, С.Л. Селектор, А.В. Шокуров, Д.А. Силантьева
Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
pcss_lab@mail.ru

Для того чтобы в полной мере использовать возможности электронной спектроскопии поглощения при изучении монослоев Ленгмюра и пленок Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) на различных поверхностях необходима отчетливая теоретическая база, позволяющая обосновать достоверность и информативность регистрируемых оптических сигналов. В данной работе проанализированы перспективы изучения оптически анизотропных монослоев на жидкой и твердой подложках с помощью линейно поляризованного света. Показано, что при нормальном падении зондирующего излучения на изучаемый образец, возможно определение коэффициентов экстинкции исследуемого монослоя как в направлении его сжатия, так и в перпендикулярном направлении.

Получены формулы для оптических плотностей спектров пропускания в трехслойной системе: окружающая среда – монослой – подложка. Найденные в работе выражения могут быть использованы для количественного описания электронных спектров изучаемых монослоев, сформированных на прозрачной субфазе, а также пленок Ленгмюра-Блоджетт, перенесенных на поверхность прозрачной пластины. Полученные выражения сопоставлены с представленными В.Н. Хансеном [1] формулами для оптических плотностей спектров, измеряемых в режиме отражения в системе: окружающая среда – монослой – субфаза (*reflection-absorption mode*). Показано, что при прочих равных условиях, использование такого способа регистрации позволяет получать спектры, пиковые интенсивности которых (измеряемые в единицах оптической плотности), почти на порядок больше соответствующих величин для спектров пропускания. Закономерности, выявленные в работе, подтверждены результатами спектральных исследований монослоев на водной субфазе, проведенных для нескольких сопряженных органических соединений различной структуры: дифильные хромоинофоров, фоточувствительные олигомерные органические проводники и электрохимически мультитабильные жесткие макроциклические соединения. При регистрации спектров ПЛБ дифильных гемицианиновых красителей на пластинах из кварца и криолита также получено хорошее соответствие теории и эксперимента. Полученные результаты демонстрируют существенное преимущество спектров отражения при исследованиях ультратонких пленок различной природы.

Литература:

1. Wilford N. Hansen Symp. Faraday Soc., 1970, 4, 27-35

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 13-03-00677-а и № 12-03-31361_мол_а) и Программы Президиума РАН П8(5)

НОВЫЕ ТИОСЕМИКАРБАЗОНЫ НА ОСНОВЕ 3,3-ДИМЕТИЛ-7-ГИДРОКСИ-8-ФОРМИЛ-[2Н-1-БЕНЗОПИРАН-2,1-[2]-ОКСАИНДАНА], СПЕКТРОСКОПИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ¹

Д. А. Тарасова¹, Ю.П. Туполова¹, О.В. Маевский¹, Э.Б. Каймакан¹,
А.О. Буланов¹, Л.Д. Попов¹, И.Н. Щербаков¹, А.А. Зубенко³,
Ю. Н. Ткаченко¹, Ю. В. Ревинский², В. А. Коган¹

¹Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону
Shusya1906@mail.ru

²Южный научный центр, г. Ростов-на-Дону
labcd@ipoc.rsu.ru

³Южно-Российский государственный технический университет, г. Новочеркасск

Синтез новых полидентантных лигандных систем на основе спиропиранов обладающих фотохимическими свойствами, позволяет рассматривать подобные молекулы в качестве потенциальных сенсоров на катионы металлов.

На основе 1-окси-1,3,3-триметилфталана и ароматического диальдегида был получен новый 3,3-диметил-7-гидрокси-8-формил-[2Н-1-бензопиран-2,1-[2]-оксаиндан]. Его конденсацией с замещенными тиосемикарбазидами получена серия новых тиосемикарбазонов типа **1**, которые при взаимодействии с ионами металлов образуют биядерные комплексные соединения типа **2**, Рис. 1.

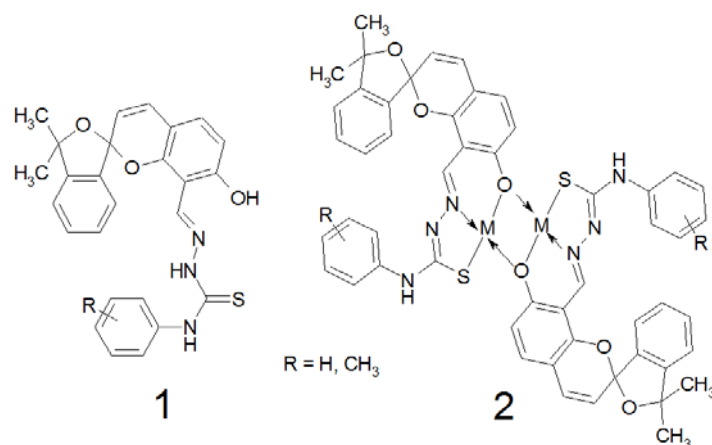


Рис. 1 Строение тиосемикарбазонов и комплексов на их основе.

Состав и строение полученных тиосемикарбазонов и комплексных соединений на их основе установлены методами элементного анализа,¹Н ЯМР, ИК, УФ-спектроскопии, а также низкотемпературной магнетохимии.

Также проведены исследования взаимодействия тиосемикарбазонов на основе 3,3-диметил-7-гидрокси-8-формил-[2Н-1-бензопиран-2,1-[2]-оксаиндана] с солями металлов в растворе. Выявлено возникновение высокоинтенсивной полосы поглощения в электронных спектрах с λ_{max} в области 600 нм в присутствии ионов двухвалентных металлов.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 12-03-31833 мол.а.

ЭФФЕКТЫ КАТИОНОВ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ В КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ С БИОМОЛЕКУЛАМИ ПО ДАННЫМ ^1H ЯМР и УФ-СПЕКТРОСКОПИИ¹

Терехова И.В., Чибунова Е.С., Кумеев Р.С.

Институт химии растворов имени Г.А.Крестова РАН, г.Иваново

Новые фармацевтические композиции на основе комплексов включения циклодекстринов с лекарственными соединениями проявляют более высокую активность и низкую токсичность, что делает их весьма перспективными средствами. В связи с этим, комплексообразующие свойства циклодекстринов по отношению к лекарственным препаратам интенсивно изучаются в последнее время, но особенно важным является исследование поведения соединений включения в условиях, имитирующих внутреннюю среду живого организма. В данной работе рассмотрено влияние биологически значимых бивалентных катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} на комплексообразование циклодекстрина с некоторыми ароматическими карбоновыми кислотами, использующимися в медицине.

С привлечением методов ^1H ЯМР и УФ-спектроскопии определены способ и термодинамические характеристики комплексообразования α -циклодекстрина с никотиновой и м-аминобензойной кислотами в воде и в 0.2М растворах CaCl_2 и MgCl_2 . Обнаружено, что добавление солей не меняет способ комплексообразования, но вызывает понижение устойчивости комплексов. Показано, что наблюдаемые эффекты определяются изменением коэффициентов активности и специфическими взаимодействиями катионов с ионизированной карбоксильной группой кислот. Обсуждается зависимость силы проявления солевых эффектов от природы и свойств катионов, а также от строения рассматриваемых кислот.

¹ Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №12-03-97516-р_центр_а).

НАНОЧАСТИЦЫ НА ОСНОВЕ ТРИТЕРПЕНОИДОВ ЛУПАНОВОГО РЯДА И ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОРФИРИНОВ

Уварова В.С., Жданова К.А., Брагина Н.А., Чупин В.В., Миронов А.Ф.
Московский государственный университет тонких химических техноло-
гий им. М.В. Ломоносова, Российская Федерация, 119571 Москва, пр. Вер-
надского, 86

uvarovavs@ya.ru

Для включения в наночастицы из смеси тритерпеноидов бересты (СТБ)

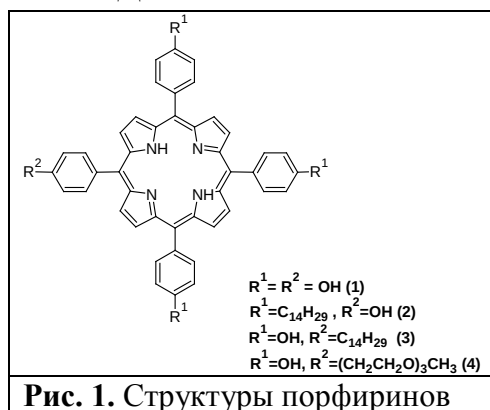


Рис. 1. Структуры порфиринов

были использованы гидроксилсодержащие порфирины, в структуре которых варьировалась степень гидрофобности: от соединений с тремя длинноцепными алкоксильными заместителями до более гидрофильных, содержащих остаток триэтиленгликоля. Синтез порфиринов 1-4 осуществляли методом монопиррольной конденсации в водно-мицеллярной среде [1]. Для приготовления наночастиц получали гомогенный раствор СТБ и порфирина в смеси вода-ТГФ, ТГФ удаляли в вакууме, что

приводило к образованию наночастиц в водном растворе. Следует отметить, что соединения 1-4 не растворяются в воде, наночастицы же с включенными порфиринами водорастворимы. Наночастицы, состоящие из основных компонентов СТБ (гидрофобных тритерпеноидов лупанового ряда) не обладают токсичностью, и, благодаря своим структурным особенностям, могут быть использованы в качестве средств доставки гидрофобных соединений. Наночастицы показали эффективность в качестве иммунологических адъювантов, а также средств доставки некоторых гидрофобных соединений [2]. Полученные наночастицы были исследованы методами флуориметрии, UV-vis-спектроскопии, динамического светорассеяния, электронной микроскопии. Было показано, что наночастицы стабильны, водорастворимы, обладают размерами в диапазоне 100-200 нм. В результате работы продемонстрирована эффективность включения порфиринового сенситизатора в наночастицы и возможность использования данных наночастиц в качестве средств доставки порфиринов.

Список литературы

1. Bonar-Law R.P. *J. Org. Chem.* 1996, 61, 3623-3634.
2. Каплун А.П., Безруков Д.А., Попенко В.И., Швеи В.И. *Биофармацевтический журнал*. 2011. Т.3 (2). Р.28-40.



Рис.2. Электронные микрофотографии дисперсии наночастиц САНЧ с 10 % ТРРЗОН1ТЭГ (4)

ИЗУЧЕНИЕ МОНОСЛОЕВ ДИТИАКРАУН-ЭФИРА И ПОЛИВИНИЛСТЕАРАТА МЕТОДОМ БРЮСТЕРОВСКОГО УГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ¹

М.С. Царькова¹, И.С. Зайцев¹, С.Ю. Зайцев¹, С.К. Сазонов², С.П. Громов²

¹ФГБОУ ВПО МГАВМиБ, 109472, г. Москва, ул. Академика Скрябина, 23

²ЦФ РАН, 119421, г. Москва, ул. Новаторов, д 7 А, корп 1

Показано, что фоточувствительные производные дитиакраунэфира (ДТКЭ) селективны по отношению к катионам ртути (находящимся в водном растворе) и способны в смеси с поверхностно-активными полимерами образовывать монослои на бидистиллированной воде и растворах солей различных металлов.

Получены смешанные монослои ДТКЭ с поливинилстеаратом (ПВСт) на поверхности раствора $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ (10^{-4} М) при их массовом соотношении 1:2. В начальной стадии формирования монослоя методом Брюстеровской угловой микроскопии было показано образование большого числа мелких агрегатов на фоне сплошного поля поверхности раствора. При сжатии монослоя со скоростью 10 мм/мин. при изменении давления от 0,1 до 0,2 мН/м начинается процесс укрупнения агрегатов, которые занимают уже большую часть поверхности монослоя. При медленном сжатии монослоя до давления 1 мН/м происходит формирование сплошной гомогенной структуры. Площадь монослоя составляет $0,90 \text{ нм}^2$ на звено молекулы ПВСт. При дальнейшем сжатии монослоя до давления 8,5 мН/м происходит образование мелких ярких точек (по-видимому, небольших «трёхмерных» агрегатов) на фоне сплошной гомогенной структуры. Площадь монослоя составляет $0,75 \text{ нм}^2$ на звено молекулы ПВСт. При дальнейшем сжатии монослоя до давления 45 мН/м происходит формирование ребристой негомогенной структуры, соответствующей коллапсу монослоя. Площадь монослоя составляет $0,45 \text{ нм}^2$ на звено молекулы ПВСт.

Уникальное фазовое явление наблюдалось при растягивании монослоя до давлений порядка 1 мН/м, т.е. при возвращении в жидкорастянутое состояние смешанного монослоя. При этом структура монослоя возвращалась к исходному, практически гомогенному состоянию, а при дальнейшем растяжении снова переходила в фазу мелких агрегатов. Повторное сжатие монослоя выявило полное морфологическое воспроизведение описанного выше фазового перехода в области давлений 0,2-0,1 мН/м. Такое обратимое фазовое явление для смешанных монослоев ДТКЭ:ПВСт = 1:2 характерно только на поверхности раствора $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ (10^{-4} М) и впервые выявлено при исследовании методом Брюстеровской угловой микроскопии. Это является дополнительным и прямым свидетельством образования комплекса между ДТКЭ и катионами ртути.

¹ Работа поддержана грантом Минобрнауки РФ (Соглашение 8461).

ПОВЕДЕНИЕ СОПОЛИМЕРОВ РАЗЛИЧНОЙ АРХИТЕКТУРЫ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ЦЕПИ В СИСТЕМАХ С ФАЗОВОЙ ГРАНИЦЕЙ¹

Щербина А.А.

*Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва*

В современном материаловедении широко используются сополимеры с различной архитектурой макромолекулярной цепи, синтезированные на основе частично или полностью несовместимых гомополимеров. Среди подобных объектов необходимо упомянуть сополимеры блочного строения, градиентные сополимеры, полимерные «щеточки» и поверхностно-привитые сополимеры. Именно архитектура макромолекулярной цепи определяет возможность использования данного класса материалов.

В настоящий момент пристальное внимание исследователей приковано к композиционным материалам: гетерогенным полимерным многокомпонентным системам, имеющим в своем составе как полимерные и олигомерные компоненты, так и неорганические наполнители различной дисперсности. Однако, особый интерес представляют бинарные и многокомпонентные полимерные системы на основе высокомолекулярных компонентов несовместимых между собой, и характеризующиеся наличием границы раздела фаз. Свойства материалов подобного рода напрямую связано с размером дисперсных частиц, а также термодинамической и кинетической стабильностью сформированных дисперсий. В качестве одного из стабилизирующих компонентов в таких системах могут быть использованы сополимеры с различной архитектурой макромолекулярной цепи.

Одновременно с этим, применение сополимеров, например, блочно-го или градиентного строения позволяет решать задачи регулирования прочности адгезионных соединений, где в процессе формирования сэндвича первичная фазовая границы полимер – воздух меняется на границу полимер – полимер или полимер – металл.

Примеров применения сополимеров в системах с фазовой границей достаточно много; в докладе будет проведен анализ поведения сополимеров различной природы и архитектуры макромолекулярной цепи в бинарных и многокомпонентных полимерных системах, а также на границе раздела материал – воздух.

¹ Работа проведена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 11-03-00785

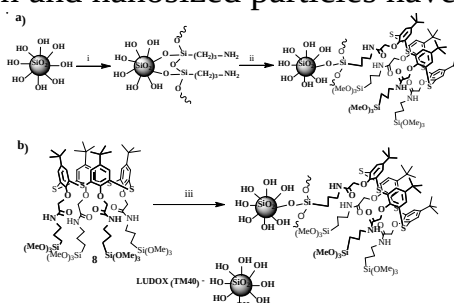
SYNTHESIS OF HYBRID PARTICLES ON THE BASE OF COLLOID SILICA AND THIALCALIX[4]ARENE DERIVATIVES ¹

L.S. Yakimova^a, V.V. Gorbachuk^a, A.A. Vavilova^a, R.D. Badaeva^a,
V.G. Evtugyn^{a,c}, R.R. Sitdikov^a, I. Zharov^d, I.I. Stoikov^{a,b}

^aKazan Federal University, A.M. Butlerov Chemical Institute, 420008, Kazan, Kremlevskaya, 18, Russian Federation; ^bKIBB KazSC RAS, 420111, Kazan, Lobachevsky, 2/31, Russian Federation; ^cKazan Federal University, Institute of Fundamental Medicine and Biology, 420008, Kazan, Kremlevskaya, 18, Russian Federation; ^dUniversity of Utah, Department of Chemistry, 84112, Salt Lake City, UT, USA

Hybrid particles consisting both of inorganic and organic building blocks allow creating materials with the novel properties which are not typical for the initial components. The combination of the properties of nanosized colloidal particles with the preorganization of the binding fragments provided by the *p-tert*-butyl thiacalix[4]arene platform is one of the promising directions in the above area of the synthesis of hybrid particles and their involvement in the new materials by self-assembly and self-organization.

The purpose of this investigation is the preparation and characterization of the hybrid organo-inorganic particles based on the silicon dioxide modified by thiacalix[4]arene derivatives in a *cone*, *partial cone* and *1,3-alternate* conformations and study of the effect of the spatial positioning of organosilicon sites in a macrocycle on the formation of the colloid system. Two synthetic routes to synthesize the sub-micron and nanosized particles have been explored.



Schemes of the synthesis of thiacalixarene modified silica particles. *Reagents and conditions*: a) i, solution of the APTMS in the Milli-Q water (1%), 12 hrs; ii, tetraacid chloride derivatives of the thiacalix[4]arene in *cone* conformation, CH₂Cl₂, CH₃CN, pyridine, 12 hrs; b) iii, LUDOX TM40, EtOH, 24 hrs.

It was shown for the surface modification of silica nanoparticles that the cluster formation is sensitive to the spatial arrangement of organosilicon functional groups against the macrocyclic rim. In the range of *cone*, *partial cone* and *1,3-alternate* conformers, the tendency of the cluster formation increases.

¹ The financial support of RFBR № 12-03-31572 is gratefully acknowledged.

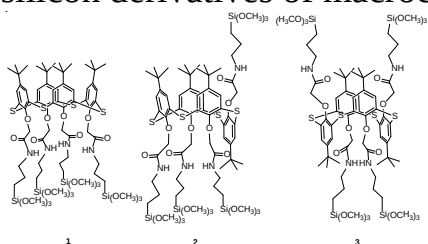
MALDI MS FOR CHARACTERIZATION OF POLY- AND OLIGOCONDENSED PRODUCTS OF ORGANOSILICON DERIVATIVES OF *P*-*TERT*-BUTYL THIACALIX[4]ARENE¹

L.S. Yakimova^a, V.V. Gorbachuk^a, R.V. Ziatdinova^a, A.A. Vavilova^a,
R.D. Badaeva^a, V.G. Evtugyn^{a,c}, I.I. Stoikov^{a,b}

^aKazan Federal University, A.M. Butlerov Chemical Institute, 420008, Kazan, Kremlevskaya, 18, Russian Federation; ^bKIBB KazSC RAS, 420111, Kazan, Lobachevsky, 2/31, Russian Federation; ^cKazan Federal University, Institute of Fundamental Medicine and Biology, 420008, Kazan, Kremlevskaya, 18, Russian Federation

The silsesquioxane family is now recognized to have an enormous potential as a building block for various advanced materials, and their applications can be found in the areas of catalysis, coordination chemistry, and material science, such as organic-inorganic nanocomposites. The characterization of polycondensed products is key problem related to the synthesis of silsesquioxanes. Common methods of their characterization, e.g., NMR and IR-spectroscopies, are not always applicable. Mass spectrometry allows accurate establishment of the molecular masses of ions, corresponding to the components of a mixture, which in turn offers the opportunity to identify the product structure.

One of the main goals of this work is the characterization of poly- and oligocondensed products of organosilicon derivatives of *p*-*tert*-butyl thiacalix[4]arene in three various conformations: *cone* **1**, *partial cone* **2** and *1,3-alternate* **3**, and the development of the method for the characterization of the molecular masses and hence the deduction of the structures of condensed oligomeric products of organosilicon derivatives of macrocyclic compounds.



It was shown for the *cone* conformation, the intramolecular condensation first results in the square silsesquioxane [T₄(OR)₄] moiety in monomer followed by their further condensing to ladder-like silsesquioxane carcass. For *partial cone* and *1,3-alternate* isomers, a number of molecular ion masses corresponded to products of partial amide bond hydrolysis. Possibility of the formation of T₆ or T₄T'₄ silsesquioxane moieties is discussed for *partial cone* dimer. It was shown, that intramolecularly condensed silsesquioxane derivatives are common for all the stereoisomers studied: *cone*, *partial cone*, and *1,3-alternate*.

¹ The financial support of RFBR № 12-03-31572 is gratefully acknowledged.

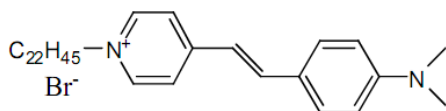
МУЛЬТИФРАКТАЛЬНАЯ СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ МОНОСЛОЯ ГЕМИЦИАНИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ¹

В.М. Сухов¹, С.Л. Селектор¹, Д.А. Силантьева, Grauby-Heywang C.²,
В.В. Арсланов, В.М. Рудой¹

¹ИФХЭ РАН, 119991, Москва, Ленинский пр., 31/4, pcss_lab@mail.ru

²Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine, Bordeaux University, France

В данной работе методами мультифрактальной геометрии [1, 2], изучены флуоресцентные микрофотографии 1-слойных пленок Ленгмюра-Блоджетт 4-[4-(диметиламино)стирил]-1-докоцилпиримидин бромид, перенесенных на кварцевые пластинки при различных поверхностных давлениях. Мультифрактал представляет собой объединение на опорном множестве большого количества



сложным образом переплетенных монофракталов, каждый из которых характеризуется собственной фрактальной размерностью f . Для его описания требуются спектр обобщенных фрактальных размерностей $D(q)$ и спектр сингулярностей $f[\alpha(q)]$, которые характеризуют глобальные и локальные свойства объекта. Для вычисления мультифрактальных характеристик изображений монослоя использовали метод подсчета ячеек (box counting method). При этом от цветного изображения переходили к черно-белому, описываемому матрицей из нулей и единиц. Матрицу последовательно разбивали на множества подматриц со сторонами, кратными двум ($l = 2^k$, где $k = m - 1, \dots, 1$, $[m] = \log_2 M$, M – длина короткой стороны исходного изображения $[m]$ – целая часть логарифма); каждой подматрице приписывали значения вероятности $p_i(l) = \sum_{ij} n_{ij} / \sum_{ij} n_{ij}$ – в числителе записана сумма всех единиц в подматрице, в знаменателе – сумма всех единиц в матрице. Дополнительно вводили однопараметрическое семейство нормализованных вероятностных мер $\mu_i(l, q) = \frac{p_i^q}{\sum_{k=1}^K p_k^q}$, где K – количество подматриц при

разбиении с длиной l , а q – рациональные числа из отрезка $[-60, 60]$. Далее строили функцию показателя массы, $\tau(l, q) = \lim_{l \rightarrow 0} \frac{\log_2(\sum_{i=1}^K p_i^q(l))}{\log_2(l)}$, через которую вычисляли спектр обобщенных фрактальных размерностей: $D_q = \tau(q)/(q-1)$ при $q \neq 1$, и $D_1 = \lim_{l \rightarrow 0} \frac{\sum_{i=1}^K \mu_i(l, q=1) \log_2(\mu_i(l, q=1))}{\log_2(l)}$ при $q=1$. Для построения спектра сингулярностей силу сингулярностей и скейлинговые фрактальные показатели находили с помощью прямого преобразования Лежандра: $\alpha = d\tau/dq$ и $f(\alpha) = q d\tau/dq - \tau(q)$. Показано, что неоднородности исследуемой пленки разумно описываются в рамках мультифрактального подхода.

¹ Работа выполнена при поддержке РФФИ (12-03-31361_мол_а) и Программы П8 Президиума РАН

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Badaeva R.D. 82, 83
 Burdukov A.B. 48
 Cohen-Bouhacina T. 38
 Evtugyn V.G. 82, 83
 Gediminas Jonusauskas 31
 Gorbachuk V.V. 82, 83
 Grauby-Heywang C. 38, 84
 Ibrayev N.Kh. 54
 Ischenko A.A. 54
 Jonusauskas G. 11
 Morote F. 38
 Seliverstova Y.V. 54
 Shargaeva A.Yu. 54
 Shcherbina Anna A. 11
 Sitdikov R.R. 82
 Stoikov I.I. 82, 83
 Tenchurina A.R. 54
 Tsivadze A.Yu. 4
 Vavilova A.A. 82, 83
 Yakimova L.S. 82, 83
 Zaitsev S.Yu. 52
 Zharov I. 82
 Ziatdinova R.V. 83
 Авакян В.Г. 71
 Агафонова М.Н. 32
 Айдарбекова С.А. 53
 Албантова А.А. 39
 Алексеева О.М. 10
 Андреев В.Н. 17
 Андрейко Е.А. 40, 41
 Анисимов А.В. 60
 Арсланов В.В. 5, 8, 14, 27, 28, 31, 34, 35, 38, 59, 66, 84
 Бакиров А.В. 31
 Баскаков А.А. 26
 Баулин В.Е. 36, 51, 56, 58
 Баулин Д.В. 56
 Бекетова Д.И. 25
 Белушенко А.О. 42
 Беспалов А.В. 23
 Бессмертных-Лемён А.Г. 20, 27
 Бинюков В.И. 10, 39, 62
 Бирин К.П. 20, 43, 44, 45, 46
 Бобрицкая Е.В. 47
 Бобылева А.А. 60
 Богданова Л.Б. 8
 Богданова Ю.Г. 12
 Брагина Н.А. 79
 Бревнов В.В. 18
 Булавченко А.И. 25, 30
 Буланов А.О. 77
 Бурлакова Е.Б. 10
 Вавилова А.А. 72
 Ванников А.В. 14, 55
 Ведерников А.И. 6, 42, 71
 Видяшева И.В. 49
 Войцеховская С.А. 69
 Гайнуллина Ю.Ю. 50
 Ганшин В.М. 17
 Гиляр Р. 20, 27
 Глаголев Н.Н. 19
 Голощапов А.Н. 10
 Голубничая М.А. 65
 Гольдшлегер Н.Ф. 51
 Горбунова Ю.Г. 7, 14, 20, 28, 35, 38, 43, 44, 45, 46, 61
 Горин Д.А. 49
 Громов С.П. 6, 9, 42, 71, 80
 Гуляев А.М. 19
 Гуськов В.Ю. 50
 Даминова Р.Р. 29, 74
 Демидова А.С. 75
 Демидова М.Г. 25
 Дмитриева С.Н. 6
 Должикова В.Д. 12
 Доронин А.Н. 17
 Ежов А.А. 28
 Енакиева Ю.Ю. 20
 Ермакова Е.В., 27
 Ерохин А.А. 73
 Есауленко Е. А. 23
 Ефанова В.В. 63, 67
 Жамойтина А.И. 28
 Жданова К.А. 79
 Жигачева И.В. 39
 Заиков Г.Е. 62

Зайцев И.С. 80
Зайцев С.Ю. 80
Зайцева А.В. 38
Зубенко А.А. 77
Ибраев Н.Х. 53
Иванова И.С. 58
Инденбом А.В. 18
Исакова А.А. 55
Кадырова А.Н. 74
Каймакан Э.Б. 77
Калашникова И.П. 51
Калинина М.А. 28
Кантаржи Е.П. 17
Кишилов С.М. 26
Клюев А.Л. 17
Коваленко О.В. 56, 58
Ковынева Н.Н. 67
Коган В.А. 77
Койфман О.И. 47
Колесниченко И.И. 17
Колоколов Ф.А. 22
Колядина Н.М. 57
Коновалова Н.В. 19
Космачева А.А. 60
Костина Ю.В. 26, 55
Коцюба В.Е. 57
Крапивенко А.А. 43
Кременцова А.В. 10
Криворотько Е.С. 58
Кудашева Ф.Х. 50
Кузьмина Л.Г. 6
Кумеев Р.С. 78
Куранова Ю.С. 59
Лебедев-Степанов П.В. 9, 42, 71
Лобанов А.В. 16
Лобова Н.А. 42, 71
Луковская Е.В. 60
Луковцев В.П. 17
Лукьянец Е.А. 49
Маевский О.В. 77
Мартынов А.Г. 61
Матиенко Л.И. 62
Меньшикова А.Ю. 42

Мешков И.Н. 28
Миль Е.М. 10, 39, 62
Миронов А.Ф. 79
Михайлова А.М. 63, 67
Мосолова Л.А. 62
Мостовая О.А. 32, 74, 75
Нефедов С.Е. 13, 20, 24, 65
Нефедова И.В. 65
Николаев А.А. 22
Носов Р.В. 72, 73
Падня П.Л. 29, 40, 41, 74
Панченко П.А. 8
Петрова Н.В. 49
Подлипская Т.Ю. 25
Полякова И.Н. 58
Попов Л.Д. 77
Поповецкий П.С. 30
Прудченко А.А. 22
Пятова Е.Н. 58
Райтман О.А. 21, 59, 66
Ревина А.А. 35
Ревинский Ю.В. 77
Репина И.Н. 22, 70
Репина Т.И. 66
Рудой В.М. 84
Савко М.А. 19
Сазонов С.К. 80
Сальковский Ю.Е. 49
Самойленко А.О. 23
Сафонова Е.А. 61
Северюхина А.Н. 49
Сейсенбаева Г.С. 53
Селектор С.Л. 8, 14, 31, 35, 38, 76, 84
Сигейкин Г.И. 63, 67
Силантьева Д.А. 8, 31, 76, 84
Ситдилов Р.Р. 32, 75
Скорик Н.А. 55
Соколов М.Е. 23, 69, 70
Солдатенков А.Т. 57
Соловьева А.Б. 19
Спицын Б.В. 55
Степко А.С. 71

Стойков И.И. 29, 32, 40, 41, 72, 73,
74, 75
Стучебрюков С.Д. 76
Сухов В.М. 84
Тамеев А.Р. 14
Тарасова Д. А. 77
Терехова И.В. 33, 78
Ткаченко Ю.Н. 77
Токаренко П.С. 22
Туполова Ю.П. 77
Уварова В.С. 79
Уварова М.А. 24, 65
Усолкин А.Н. 56
Ушаков Е.Н. 6
Федоров Ю.В. 60
Федорова О.А. 8, 59, 60
Харичкина Т.А. 22
Царькова М.С. 80
Цивадзе А.Ю. 14, 20, 28, 35, 36,
38, 43, 44, 45, 46, 51, 56, 58, 61
Чвалун С.Н. 31
Черникова Е.В. 26
Чибунова Е.С. 33, 78
Чугунов В.Н. 43
Чупин В.В. 79
Шабунин С.А. 47
Шевченко Н.Н. 42
Шейнин В.Б. 47
Шепель Н.Э. 60
Шерстнева Т.А. 34
Шибряева Л.С. 10
Шокуров А.В. 14, 35, 38, 76
Шокурова Н.А. 36
Щербаков И.Н. 77
Щербина А.А. 81
Щербина М.А. 31

СОДЕРЖАНИЕ

Пленарные лекции.....	3
Устные доклады.....	15
Стендовые доклады.....	37
Алфавитный указатель.....	85

- ИК-Фурье спектрометры

Самый широкий спектр оборудования: от компактного спектрометра для стандартных измерений до спектрометра с высочайшим разрешением для исследовательских задач.

- FT-NIR спектрометры

Полный модельный ряд FT-NIR спектрометров и анализаторов для самых разных задач, включая контроль технологических процессов.

- КР-спектрометры

КР-спектрометры и КР-микроскопы для научно-исследовательских применений.



Новейшие технологии ИК-Фурье, FT-NIR и КР- спектроскопия

Компания Bruker Optics предлагает ИК-Фурье, FT-NIR, КР- и терагерцовые спектрометры для самых различных задач.

Мы имеем более, чем 35ти летний опыт в разработке и производстве спектрометров, на протяжении которого используем только самые новейшие технологии приборостроения.

ООО Брукер

Пятницкая ул. 50/2, стр. 1
119017 Москва
Тел. +7 495 517 9284
Факс +7 495 517 9286
E-Mail: ir@bruker.ru

Более подробная информация: www.brukeroptics.com

*ИК-Фурье, КР спектрометры
и микроскопы Nicolet™
для научно-исследовательских лабораторий*



Nicolet 6700



Nicolet Raman Almega

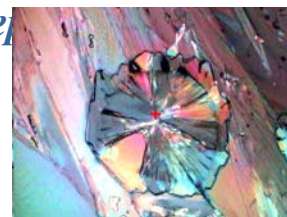
ИК-Фурье спектрометры: Nicolet 6700/8700

ИК-микроскопы: Continuum, iN10

Раман дисперсионные и Фурье спектрометры: Almega; DXR; NXR

Раман спектрометры-микроскопы: DXR

- *Качественный и количественный анализ*
- *Идентификация компонентов по библиотекам спектров*
- *Исследование включений и дефектов на поверхности*
- *Картирование поверхности*



*Новый уровень научных исследований
от Thermo Scientific*

(495) 232-4225; 8-800-200-4225

(звонок бесплатный по РФ)

www.intertech-corp.ru

info@intertech-corp.ru

III Международная конференция «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела». 9 – 13 сентября 2013 г. Туапсе. 92 с.

Сборник тезисов докладов

© Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук, 2013

Дизайн и компьютерная верстка
Райтман О.А., Хасбиуллин Р.Р.