

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
систем» научного совета по физической химии РАН
Кубанский Государственный Университет



СБОРНИК ТЕЗИСОВ

IV Международная конференция
«Супрамолекулярные системы на
поверхности раздела»

21 сентября – 25 сентября 2015 г.

ТУАПСЕ

ОРГКОМИТЕТ
IV Международной конференции
«Супрамолекулярные системы на поверхности раздела»

ОРГКОМИТЕТ

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

Рабочая группа оргкомитета

к.х.н. Райтман О.А. (ИФХЭ РАН, Москва)	к.х.н. Клюев А.Л. (ИФХЭ РАН, Москва)
к.х.н. Колоколов Ф.А. (КубГУ, Краснодар)	Александрова Н.Г. (ИФХЭ РАН, Москва)
к.х.н. Соколов М.Е. (КубГУ, Краснодар)	Звягина А.И. (ИФХЭ РАН, Москва)
к.х.н. Шокуров А.В. (ИФХЭ РАН, Москва)	Ермакова Е.В. (ИФХЭ РАН, Москва)
к.х.н. Хасбиуллин Р.Р. (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.

ОРГАНИЗОВАННЫЕ УЛЬТРАТОНКИЕ ПЛЕНКИ: СТАБИЛЬНОСТЬ И/ЛИ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ

В.В. Арсланов

ИФХЭ РАН, Москва, pcss_lab@mail.ru

Обсуждается двойственный характер проблемы стабильности организованных ультратонких пленок на твердых подложках, состоящий, с одной стороны, в необходимости формирования химически-, термически-, адгезионно-, механически-устойчивых покрытий, а с другой, - покрытий, способных к структурным превращениям (переключениям) или десорбции с подложки, инициируемым внешними воздействиями. С этих позиций рассмотрены три основных типа ультратонких упорядоченных пленок: самоорганизованные монослои (САМ), пленки Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) и чередующиеся пленки, формируемые методом послойной электростатической сборки (ПЭС). Сопоставлены условия получения этих типов наноструктурированных покрытий, особенности используемых материалов и подложек. Отмечено, что стабильность пленок необходима при их использовании в качестве защитных покрытий и чувствительных элементов сенсорных и других устройств. Требования к устойчивости покрытий зависят от направленности выполняемых ими задач. Например, металлические импланты, применяемые в сосудистой хирургии (стенты), могут иметь постоянное покрытие, снижающее тромбогенность, покрытие, выделяющее лекарственные вещества или рассасывающееся покрытие. В случае ПЭС обсуждаются два основных направления получения наноструктурированных систем, использующие планарную подложку или коллоидную структуру и позволяющие создавать супрамолекулярные контейнеры для доставки лекарств, контрастирующих веществ и ингибиторов коррозии, нанореакторы и сенсоры. Сочетание полимеров и дифильных соединений с неорганическими наночастицами, углеродными нанотрубками и другими нанобъектами существенно расширяет области применения покрытий благодаря приобретению новых специфических свойств (тепло- и электропроводность, механическая прочность и др.), обеспечивающих отклик планарных систем на внешние активирующие факторы при сохранении или усилении важных характеристик органической компоненты гибридной структуры (для полимеров - эластичность, способность к набуханию, термоусадке, для функциональных ПАВ – оптические характеристики). Обсуждаются преимущества одновременного использования бислоев на основе САМ и ПЛБ для повышения стабильности чувствительных элементов сенсоров и планарных темплат.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 13-03-12473-офи-м2, № 12-03-00070), Программа П18 Президиума РАН

ПУТИ И МЕХАНИЗМЫ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В СТРУКТУРНО-ОРГАНИЗОВАННЫХ МУЛЬТИКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Э.И. Зенькевич

Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь

В мировой практике при создании новых материалов в современных нанотехнологиях отмечается устойчивая тенденция использования мультимолекулярных систем на основе органических и металло-органических соединений. Такие наноансамбли, обладающие в ряде случаев с уникальными структурными, физико-химическими и оптическими свойствами рассматриваются как перспективные блоки для формирования мультимолекулярных структур целевого назначения, функциональные параметры которых можно направленно варьировать в широких пределах. При этом поиск и оптимизация наноансамблей с выраженными функциональными свойствами и управляемыми параметрами требует решения не только структурных и синтетических задач, но и детального исследования их спектральных и кинетических параметров, которые в большинстве случаев и определяют селективные функциональные характеристики таких объектов, определяющие их возможные применения.

Основной мотив доклада – научно-образовательный, в котором на примере различных наноструктур (исследованных автором и его научными коллегами), содержащих тетрапиррольные макроциклы, рассматриваются возможности современных экспериментальных методов исследования путей и механизмов фотоиндуцированных релаксационных процессов в сложных многокомпонентных системах при вариации физико-химических свойств окружения (рН, полярность, вязкость и др.) и температуры (4.2-350 К). В докладе излагаются основные экспериментальные подходы в подготовке образцов для спектрально-люминесцентных исследований и выполнения самих измерений, рассматриваются необходимые этапы анализа совокупности экспериментальных результатов, методы расчета важных фотофизических параметров, а также приводятся сведения по оценке статистики и достоверности получаемых экспериментальных данных и расчетных величин. Описываются практические и теоретические методологии, позволяющие последовательно и логически обосновывать полученные экспериментальные факты и зависимости. С научной точки зрения, в докладе рассматриваются основные механизмы межхромофорных взаимодействий и процессов дезактивации энергии электронного возбуждения в многокомпонентных мультимолекулярных системах различного уровня организации и морфологии. Основное внимание уделяется процессам, конформационной динамике сложных макроциклов, а также разнообразным типам безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения (с участием синглетных и триплетных состояний) и фотоиндуцированного переноса заряда.

CHEMOINFORMATICS: FROM EMPIRICAL TO PREDICTIVE CHEMISTRY

Alexandre Varnek

*University of Strasbourg, France
Kazan Federal University, Russia
e-mail: varnek@unistra.fr*

Cheminformatics is a theoretical chemistry discipline complementary to quantum chemistry (QCh) and force field (FF) approach which is based on its own basic molecular representation (molecular graphs and/or descriptor vectors)¹. Unlike QCh and FF, the models in cheminformatics are not explicitly taken from rigorous physical models but learned from the available data. By this reason, predictive models could be built for any type of physical, chemical or biological properties of the compounds. This opens a wide perspective to apply cheminformatics approaches to computer-aided design of useful molecules and materials. In this lecture we discuss some examples of successful *in silico* design of new metal binders, ionic liquids, photovoltaic cells and biologically active molecules (antithrombotics, antiviral and antimalarial agents).

References:

1. A. Varnek and I. I. Baskin Cheminformatics as a theoretical chemistry discipline. *Mol. Informatics*, 2011, **30**, 20 – 32

Acknowledgement. *Russian Scientific Foundation (Agreement No 14-43-00024 from October 1, 2014) is acknowledged for support.*

FAST ELECTRONIC PROCESSES IN (SUPRA)MOLECULAR SYSTEMS

Gediminas Jonusauskas

Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine, Bordeaux University, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France, gediminas.jonusauskas@u-bordeaux.fr

Since the invention of pulsed lasers, time resolved spectroscopic methods observed tremendous developments. The research around the world in different fields from physics and chemistry to biology, medicine and material science, widely utilize ultrafast optical spectroscopies nowadays.

With pulse duration of 100 fs or less, it is possible to access most of the dynamics occurring in the excited electronic states: internal conversion, vibrational relaxation, intersystem crossing and many other processes leading to reactive pathways. The interplay between different electronic states often corresponding to different molecular geometries can be revealed and these studies can be profitable for the conception of new intelligent materials.

During the conception of novel materials, the efficiencies of functional processes (electron transfer, energy transfer, geometry changes) in most cases are related to their rate:

FAST = EFFICIENT,

since the losses of the population towards competitive side reactions and relaxation channels can reduce significantly the efficiency of desired processes and at worst can destroy the molecular systems (Fig. 1).

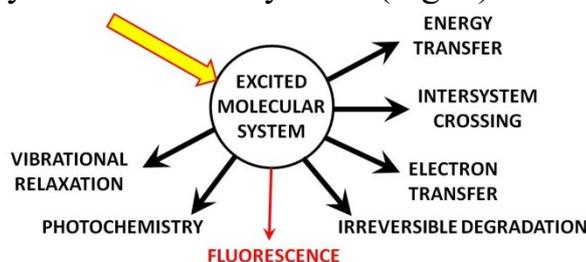


Fig. 1. Possible (not comprehensive) relaxation pathways of excited molecular or supramolecular systems

Ultrafast spectroscopies are one of the best tools to reveal all relaxation pathways from excited states and to propose the solutions to block parasite reactions thus enhance desired functionalities.

In this report, we will present numerous applications of practical value we continue to develop exploiting photoinitiated electronic processes in molecular and supramolecular systems. Since molecular association affects the energies of electronic levels, chemical recognition is among the most natural applications exploiting the energy and electron transfer in these supramolecular compounds. As well as chemical sensing when energy or electron transfer is present but also photocatalytic processes can be initiated, singlet oxygen generation can be obtained, excited state lifetime can be spectacularly increased, fluorescence of rare earth ions can be exalted, etc.

КОНТРОЛИРУЕМЫЕ ПОВЕРХНОСТНЫМ ДАВЛЕНИЕМ МЕХАНОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МОНОСЛОЯХ ЛЕНГМЮРА

С.Л. Селектор

ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31-4, sofs@list.ru

Для трехмерных систем хорошо известно, что гидростатическое давление может вызывать значительные изменения как в межмолекулярных взаимодействиях, реализуемых за счет водородных и ван-дер-ваальсовых связей, так и в электронной подсистеме отдельной молекулы. Причем лабильность многоэлектронных систем молекул сопряженных соединений делает их весьма чувствительными к воздействиям такого рода. Специфика физико-химического состояния монослоя Ленгмюра определяется одновременным воздействием на него механического сжатия и нескомпенсированных силовых полей частиц в поверхностном слое субфазы, которые «заставляют» молекулы определенным образом ориентироваться на поверхности раздела и которые мы формально объединили в понятие ориентационного поля межфазной границы. Учет этой специфики позволяет показать, что изменение поверхностного давления в монослое может служить эффективным инструментом управления не только ориентационными, но и фотофизическими и редокс процессами на межфазной границе. В работе продемонстрированы примеры механохимических превращений, происходящих в 2D системах на основе сопряженных органических соединений различных классов при растяжении-сжатии. В планарной супрамолекулярной системе впервые зарегистрировано явление редокс-изомерии, индуцируемой изменением ориентации дискотических молекул при двумерном сжатии монослоя. Выявлена механохимическая природа наблюдаемых переходов и продемонстрирована возможность получения на твердых подложках пленок с заданным изомерным состоянием комплекса. В монослоях гемицианиновых красителей впервые обнаружено индуцируемое присутствием индифферентных катионов в субфазе и контролируемое поверхностным давлением обратимое образование эксимеров, которое также классифицируется как один из видов механохимических превращений. Показана возможность управления эффективностью процессов переноса энергии света как в смешанном монослое, так и в многослойных ПЛБ различного состава и строения.

На основании результатов проведенных исследований выявлены особенности механохимических превращений в ультратонких пленках сопряженных органических соединений на границе раздела воздух/жидкость при двумерном сжатии и выявлена роль этих превращений в процессах формирования ПЛБ с заданными функциональными характеристиками.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ: гранты 13-03-0067_а, 13-03-12473_офи_м2

НЕРАВНОВЕСНОЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В МОНОСЛОЯХ ЛЕНГМЮРА И ПЛЕНКАХ ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ

М.А. Калинина

ИФХЭ РАН, Москва, Россия, kalinina@phycbe.ac.ru

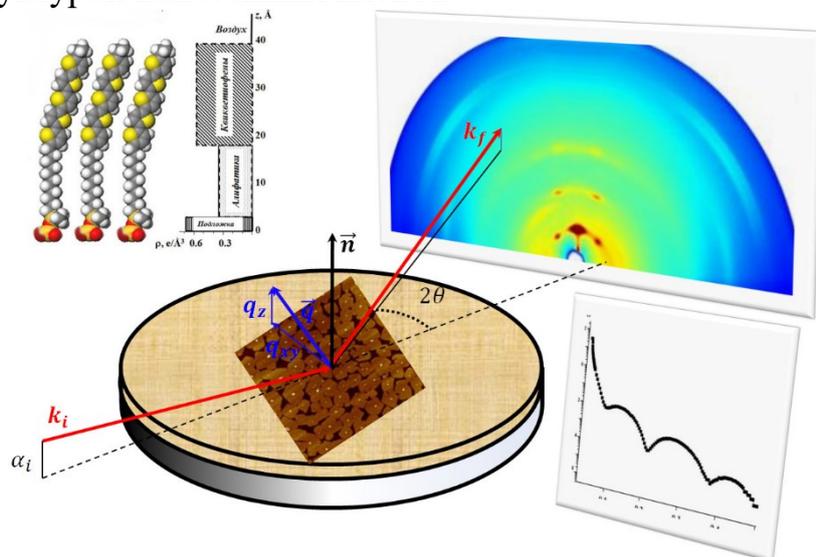
Метод монослоев Ленгмюра и техника Ленгмюра–Блоджетт служат уникальными инструментами для формирования и изучения упорядоченных ультратонких пленок, структурой которых можно управлять на молекулярном уровне. За последние два десятилетия наряду с традиционным подходом к получению молекулярно-упорядоченных пленок Ленгмюра–Блоджетт сформировалось новое направление, связанное с самоорганизацией монослоев Ленгмюра, индуцированной движущейся твердой подложкой. Самосборка такого типа основана на использовании неравновесных структурных и фазовых переходов в метастабильных монослоях Ленгмюра, контактирующих с твердой поверхностью. Эти переходы сопровождаются спонтанным образованием периодически упорядоченных структур (паттернов) с размером элементов, варьирующимся от нескольких десятков нанометров до сотен микронов. В докладе будут представлены различные виды субстрат-индуцированной самоорганизации монослоев Ленгмюра на известных к настоящему времени примерах систем на основе липидов, жирных кислот, оснований и их смесей. Обсуждаются современные представления о метастабильности монослоев Ленгмюра, механизмы возникновения периодических рисунков в монослоях на твердых поверхностях, а также возможные практические приложения таких систем и перспективы развития этого нового и интересного направления физикохимии тонких пленок.

СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К ИССЛЕДОВАНИЮ ТОНКИХ ПЛЕНОК И МОНОСЛОЕВ: РЕНТГЕНОВСКАЯ РЕФЛЕКТОМЕТРИЯ, РАССЕЯНИЕ В СКОЛЬЗЯЩИХ УГЛАХ ОТРАЖЕНИЯ И МЕТОД СТОЯЧИХ РЕНТГЕНОВСКИХ ВОЛН¹

М.А. Щербина

*Институт синтетических полимерных материалов РАН
им. Н.С. Ениколопова*

Модификация поверхности тех или иных материалов для придания им особых свойств путем нанесения различных тонкопленочных покрытий является важнейшим приемом современной технологии. Свойства таких покрытий, их эксплуатационные характеристики определяются в первую очередь структурой нанесенных пленок.



В обзоре представлены современные экспериментальные методы исследования тонких наноразмерных пленок различной природы на основе эффекта полного отражения рентгеновского излучения от поверхности: рентгеновская рефлектометрия, рассеяние в скользящих углах отражения, стоячие рентгеновские волны. На примере различных макромолекулярных систем, обладающих (полу)проводниковыми свойствами и перспективных в качестве тонкослойных транзисторов, светоизлучающих диодов, фотовольтаических ячеек, показаны возможности метода стоячих рентгеновских волн, рентгеновской рефлектометрии и рассеяния при скользящем падении пучка для понимания процессов структурообразования в тонких пленках и повышения эффективности работы элементов органической электроники.

¹ Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (номер гранта 15-03-05919).

«ПЕРОКСИДНЫЙ» МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ОЛОВА, СУРЬМЫ И ДРУГИХ p-ЭЛЕМЕНТОВ

П.В. Приходченко

ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

Разработан новый метод получения тонких пленок на основе оксидов и сульфидов олова и сурьмы и других p-элементов, который основан на использовании в качестве прекурсоров водно-пероксидных растворов пероксосоединений и позволяет получать тонкие пленки соответствующих оксидов или сульфидов на подложках различного состава и морфологии [1]. «Пероксидный» метод является дешевым, эффективным и экологически безопасным способом синтеза новых функциональных материалов. Например, из пероксидсодержащих прекурсоров нами получены композиты на основе оксидов и сульфидов олова и сурьмы и восстановленного оксида графена, которые являются перспективными анодными материалами для литий- и натрий-ионных аккумуляторов [2-6] и показывают более высокие значения удельной электрохимической емкости и эффективности цикла, а также обладают улучшенными скоростными характеристиками по сравнению с отдельными компонентами композиционного материала [3-6]. При этом хорошие показатели для анодных материалов на основе восстановленного оксида графена и сульфидов олова(IV) или сурьмы(III) получены не только в составе литий-ионных, но и натрий-ионных аккумуляторов [5, 6]. Исследование изменения анодной (обратимой) емкости анода на основе полученного материала «восстановленный оксида графена-сульфид сурьмы» в ходе циклирования в натрий-ионном аккумуляторе показало, что данный материал обладает высокой удельной емкостью (до 730 мАч/г при токе разряда 50 мА/г) и хорошей стабильностью при циклировании (коэффициент обратимости емкости более 95% после первых 50 циклов). Скоростные характеристики материала находятся в ряду лучших среди всех известных в настоящее время показателей для анодов в натрий-ионных аккумуляторах: при увеличении тока разряда в 60 раз (3000 мА/г) значение разрядной емкости материала составляет более 70% доступной при низких скоростях разряда (50 мА/г) [5]. В основе формирования тонких пленок "пероксидным" методом" лежат процессы образования и стабилизации золя пероксосоединений p-элементов в водно-пероксидных растворах, а также последующее взаимодействие наночастиц прекурсора с поверхностью подложки в ходе осаждения при добавлении "антирастворителя".

1. S. Sladkevich, A.A. Mikhaylov, et al. *Inorg. Chem.*, 2010, **49** (20), 9110–9112.
2. S. Sladkevich, J. Gun, et al. *Carbon*, 2012, **50**, 5463-5471.
3. S. Sladkevich, J. Gun, P.V. Prikhodchenko, et al. *Nanotechnol.*, 2012, **23**, 485601 (9pp).
4. P.V. Prikhodchenko, J. Gun, et al. *Chem. Mater.*, 2012, **24**, (24), 4750–4757.
5. D.Y.W. Yu, P.V. Prikhodchenko, et al. *Nature Commun.*, (2013), **4**, 2922.
6. P.V. Prikhodchenko, D.Y.W. Yu, et al. *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 8431-8437.

НОВЫЕ ЛЕКАРСТВЕННЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ВКЛЮЧЕНИЯ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ С ЗАМЕЩЕННЫМИ 1,2,4-ТИАДИАЗОЛАМИ

И.В. Терехова

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,
Иваново, Россия, E-mail: ivt@isc-ras.ru*

Развитие медицинской химии привело к созданию и практическому использованию различных средств упаковки и доставки лекарственных веществ, таких как липосомы, микрокапсулы, циклодекстрины, гидрогели и др. Из множества предлагаемых носителей лекарств внимание исследователей привлекают циклодекстрины – циклические олигосахариды природного происхождения, обладающие гидрофильной внешней поверхностью и гидрофобной внутренней полостью, благодаря которой эти соединения играют роль молекулярных капсул, предназначенных не только для хранения и транспортировки фармакологически активных соединений, но и для улучшения их биофармацевтических показателей.

В данной работе представлены результаты исследования, направленного на получение новых лекарственных форм на основе циклодекстринов и производных 1,2,4-тиадиазола, предлагаемых для лечения болезни Альцгеймера. Первоначально комплексообразование циклодекстринов с 1,2,4-тиадиазолами было исследовано в водном растворе методами спектроскопии, калориметрии и изотермического насыщения. Как было установлено, образование устойчивых супрамолекулярных комплексов состава 1:1 происходит в результате включения гидрофобного фрагмента молекулы-гостя в макроциклическую полость хозяина, что приводит к существенному повышению растворимости 1,2,4-тиадиазолов в водной среде. На следующем этапе работы комплексы включения в твердом состоянии были получены методами тонкодисперсного измельчения и лиофилизации, а затем охарактеризованы с привлечением ИК-спектроскопии, порошковой рентгенографии и ДСК. Таблетированные формы приготовленных образцов прошли испытания на тестере растворения в буферных растворах, имитирующих биологические среды организма человека. Показано, что скорость растворения 1,2,4-тиадиазолов, находящихся в составе комплексов с циклодекстринами, существенно возрастает. В работе анализируется влияние строения циклодекстринов и 1,2,4-тиадиазолов, способов приготовления комплексов, а также свойств среды на механизм и кинетические параметры высвобождения активного вещества из новых лекарственных форм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №15-13-10017).

САМООРГАНИЗАЦИЯ *мезо*-ЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНОВ: НОВЕЙШАЯ ИСТОРИЯ

А.В. Лобанов

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

С агрегацией порфиринов экспериментаторы сталкивались на протяжении всей истории химии порфиринов в силу амфифильности молекул порфиринов и их малой растворимости в ограниченном ряду растворителей. Однако механизму, кинетике и термодинамике агрегации, ее структурным особенностям серьезное внимание стало уделяться сравнительно недавно. В наибольшей степени удалось прояснить картину с самопроизвольной агрегацией порфиринов *N*-типа, тогда как ансамбли, близкие по структуре к *J*-агрегатам, были получены в исключительно редких случаях.

В докладе рассматриваются современные подходы к получению самоорганизованных агрегатов *мезо*-замещенных порфиринов как одних из наиболее распространенных и относительно легко синтезируемых порфиринов и выяснению важнейших деталей этого процесса. Обсуждаются возможности методов, используемых для изучения агрегации, таких как спектрофотометрия, флуориметрия, КД-спектроскопия, динамическое светорассеяние, различные виды микроскопии, магнитные методы. Особое внимание уделяется процессам самоорганизации ионных ассоциатов и агрегатов порфиринов в водных растворах детергентов и полимеров в широком диапазоне концентраций, влиянию природы ионов на агрегационное поведение порфиринов, главным образом, на примере анионных, катионных и амфифильных производных свободного основания тетрафенилпорфирина. Проводится сравнительный анализ методик и условий получения агрегатов порфиринов *J*-типа (от димеров до нанотрубок), их значимых фотохимических свойств, а также структурных особенностей и природы сил, ответственных за самоорганизацию молекул.

Рассматриваются возможности и перспективы получения твердофазных систем, содержащих иммобилизованные в полимерной матрице порфириновые агрегаты с ценными характеристиками, создания фотовольтаических устройств, (фото-)катализаторов, сенсоров.

Автор выражает признательность за поддержку работы РФФИ (проект № 15-03-03591), Президиуму РАН и Совету по грантам Президента РФ для поддержки молодых российских ученых и ведущих научных школ.

ЧЕРНОМОРСКИЕ ОРГАНИЗМЫ – ИСТОЧНИК ПЕРСПЕКТИВНЫХ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРЕПАРАТОВ

А.А. Ревина

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

Противоопухолевая активность препаратов из морских организмов известна давно. Использование и внедрение их развивается в нескольких направлениях. *Выделение активного вещества* с разработкой на его основе лекарственного средства и *приготовление пищевых добавок* сложного состава, стимулирующих противоопухолевый иммунитет. Из липидных экстрактов гонад черноморских мидий выделена нетоксичная активная фракция, тормозящая рост опухолей мышей на 42-76%. Противоопухолевой активностью обладает полисахарид из водного экстракта ткани мидий. *Другой перспективный источник* препаратов – черноморские водоросли. Бурые водоросли представляют медицинскую ценность, богаты минеральными солями и микроэлементами: Fe, V, Zr, Nb, Mo, Co, Mg, Ca, Mn, большое содержание йода. Из бурых водорослей *цистозир* с высоким выходом получен каротиноид *фукоксантин*, обладающий биологической активностью, в том числе антиоксидантной, радиопротекторной и противоопухолевой^{1,2}. Отрицательное действие медицинских препаратов, используемых для лечения онкологических больных, можно нейтрализовать с помощью природных антиоксидантов, акцепторов свободных радикалов, препятствуя развитию цепных реакций окисления. Способность кислородсодержащего каротиноида фукоксантина, выделенного из бурых водорослей цистозир, снижать токсический эффект цитостатика платидиама широко используется в онкологии².

Структурные особенности всех фотосинтетических пигментов, включая хлорофиллы, каротиноиды, фикоэритрины и др., позволяют объяснить наличие признаков органических полупроводников их агрегатов и комплексов с молекулярным кислородом и молекулами белков. В связи с этим, изучение полупроводниковых свойств этих пигментов и их комплексов с металлами имеет большое значение. Ранее были получены предварительные экспериментальные данные, подтверждающие появление *фототока* при воздействии света на слои фукоксантина и акцептора электронов – п-хлоранила и доказывающие участие в исследуемых процессах *фотопереноса электрона* между фукоксантином и хлорофилловыми пигментами.

1. Нехорошев М.В., Ревина А.А., Апрышко Г.Н. Черноморские организмы-источник потенциальных противоопухолевых препаратов.//Российский биотерапевтический журнал. 2004. Т.2.С.27.

2. Прохорова Л.И., Ревина А.А., Щитков К.Г.. Влияние фукоксантина на токсический эффект платидиама.//там же. С.29.

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

О.А. Райтман

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 недостаточно освоенных направлений, является использование спектроскопии ППР для создания оптических сенсоров на основе молекулярно импринтированных полимеров.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

ARE WE ABLE TO PREDICT OPTIMAL CONDITIONS FOR SELECTIVE DEPROTECTION REACTIONS ?

Olga Klimchuk¹, Arkadii I. Lin^{1,2}, Timur I. Madzhidov², Igor Antipin²,
Alexandre Varnek¹

¹ *Université de Strasbourg, Strasbourg, France,*

² *Kazan Federal University, Kazan, Russia*

Protection/deprotection reactions play an important role in synthetic organic chemistry. A key problem is to choose optimal experimental conditions (catalyst, solvent, additives, etc) leading to selective deprotection of a given group in particular environment. Up to now, for this purpose chemists use reactivity charts from a famous the Green's book [1] which has become a recognized guide in protection/deprotection chemistry. On the other hand, these reactivity charts resulted from manual analysis of relatively small amount of data and therefore may miss important information hidden in large reaction databases.

In this presentation we report statistical analysis of large dataset of hydrogenation reactions (142.111 reactions) extracted from Reaxys database. For this purpose, we built a workflow involving numerous *in-house* tools for reaction data processing based on the Condensed Graph of Reaction (CGR) approach [2]. Raw reaction data were curated, normalized and annotated thus forming well-structured database. Its analysis clearly shows some disagreements with the Green's reactivity charts in respect to (i) reactivity of particular protective groups and (ii) selectivity of deprotection of a given group in presence of other groups or chemical functions.

We have developed a prototype of an expert system able to provide chemist with detailed recommendations of experimental conditions leading to desirable chemical transformations. This tool implements CGR-based similarity searching to the reaction database issued from raw data processing and could be easily implemented in any database system

1. Peter G. M. Wuts, Theodora W. Greene Greene's Protective Groups in Organic Synthesis / Edition 4, Wiley, 2006
2. Varnek A., Fourches D., Hoonakker F., Solovyev V.P. // J. Comput. Aided. Mol. Des. 2005, 19, 693 – 703.

Acknowledgement. *Russian Scientific Foundation (Agreement No 14-43-00024 from October 1, 2014) is acknowledged for support.*

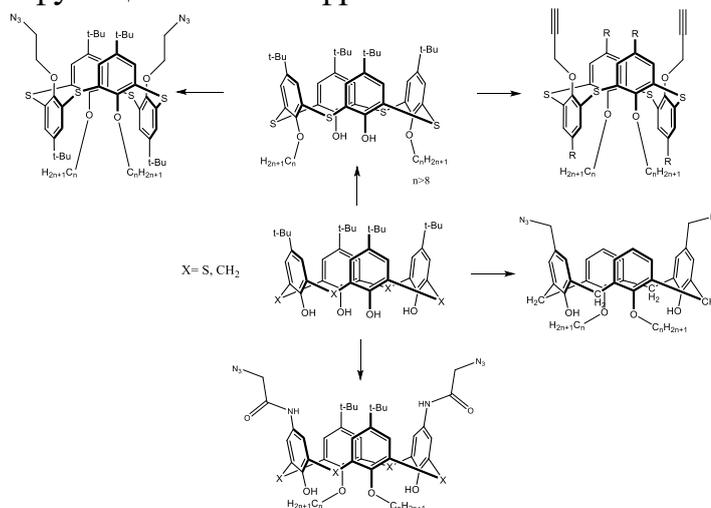
НОВЫЕ ПРЕКУРСОРЫ КЛИК РЕАКЦИЙ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ (ТИА)КАЛИКСАРЕНА: СИНТЕЗ, КЛИК-РЕАКЦИИ И ИММОБИЛИЗАЦИЯ НА ВЕЗИКУЛАХ DOPC

В.А. Бурилов^{1*}, Р.Р. Ибрагимова¹, Г.А. Фатыхова¹, Д.А. Миронова¹, С.Е. Соловьева^{1,2}, И.С. Антипин^{1,2}

¹ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» 420008, Казань, ул. Кремлевская, д.18, ultrav@bk.ru

²ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, 420088, Казань, ул. Арбузова, д. 80

Одним из успешно развивающихся разделов химии макроциклов в последние десятилетия является химия каликсаренов и их серосодержащих аналогов – тиакаликсаренов. Производные каликс[4]аренов с функциональными заместителями различной природы представляют большой интерес, поскольку наличие таких групп по разные стороны плоскости макроцикла позволяет получить молекулы, обладающие комплексом функций: распознаванием различных субстратов с одной стороны и способностью к связыванию с поверхностью различных носителей. Развитие подходов клик-химии позволяет существенно расширить потенциал применения данных макроциклов за счет присоединения любых необходимых функциональных фрагментов в очень мягких условиях.



В представленной работе отработаны методики синтеза новых амфифильных азид/алкин содержащих производных классического и тиакаликсарена в различных стереоизомерных формах а также получены триазол-содержащие продукты с различными функциональными группами. Некоторые из синтезированных триазолов использованы в функционализации фосфолипидных везикул с целью создания “гибких” рецепторов для распознавания объемных биосубстратов.

Благодарим за финансовую поддержку грант РФФ № 14-13-01151.

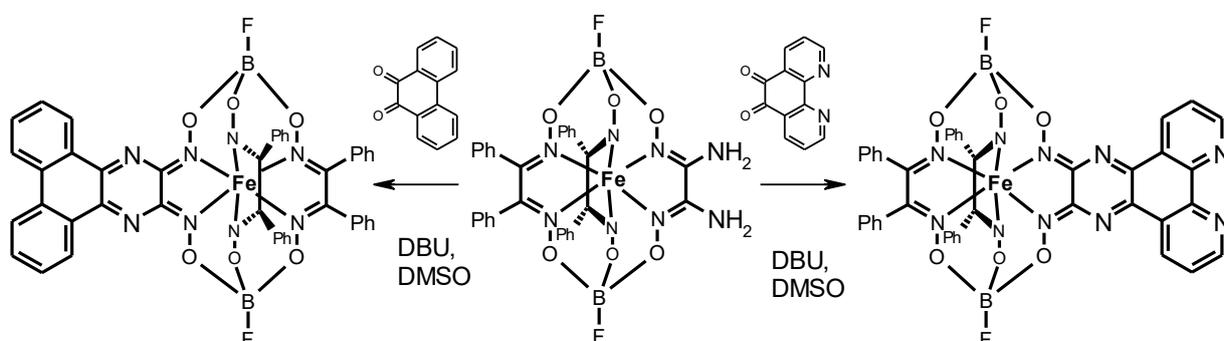
MACROBICYCLIC IRON(II) CAGE COMPLEXES WITH EXTENDED π -SYSTEM – SYNTHESIS AND SOME PHYSICAL CHEMICAL PROPERTIES

A.B. Burdukov,¹ I.V. Eltsov,² M.A. Vershinin,¹ P.E. Plyusnin,¹ N.V. Pervukhina,¹
E.G. Boguslavskii¹

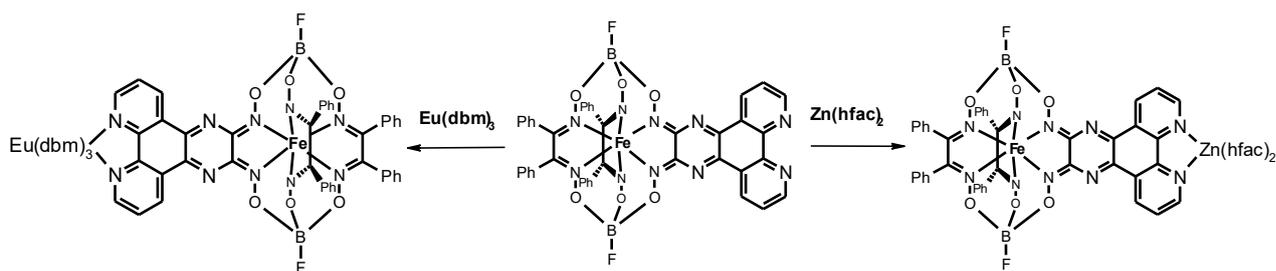
¹*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Lavrentiev Av. 3,
630090 Novosibirsk, Russia*

²*Novosibirsk State University, Pirogova St. 2, 630090 Novosibirsk, Russia*

Macrobicyclic cage complexes – boron-capped iron(II) tris-dioximate clathrochelates – have been recognized as promising scaffolds for design of multifunctional and polytopic molecules. We have employed the reaction of electrophilic addition at the clathrochelate rib for assembling molecules decorated with extended azapolyheterocycles attractive as possible electrochemically active/electrochromic compounds.



The synthesized cage complexes have very poor solubility in organic solvents ($< 10^{-5}$ M) due to strong π - π stacking in the solid phase. However, solubility can be drastically enhanced by complexation of the phenanthroline derivative with other metal adducts.



Electrochemical, structural and spectral (UV-vis, EPR, NMR) properties of the complexes will be presented and discussed.*

*This study was partly supported by RFBR grant 13-03-00702.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ МАЛДИ: ПРИЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИНТЕРПРЕТАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ

Н. Ю. Половков, Д.И. Жилияев, Р.С. Борисов, В.Г. Заикин

ИНХС РАН, 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29

Быстрый рост популярности масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ) связан с возможностью его использования для изучения строения ранее не доступных для масс-спектрометрии соединений: полимеров различного рода, комплексных соединений и т.д. Важным достоинством метода является и его высокая чувствительность и экспрессность. Диапазон применения MALDI достаточно широк и охватывает многие классы химических соединений таких как: синтетические полимеры, органические комплексные соединения, синтетические дендримеры, различные высокомолекулярные материалы, фуллерены, биоорганические соединения (пептиды, белки, олигосахариды и т. п.), и др. Суть метода заключается в облучении лазером (УФ или реже ИК) аналитов сокристаллизованных с матрицами. В процессе лазерного облучения происходит абляция образца с образованием плотного газообразного факела, содержащего молекулы матрицы и аналита, различные нейтральные частицы, электроны, катионы. Считается, что нейтральные молекулы аналита могут ионизироваться в этом факеле путем присоединения протона из матрицы или катиона металла из солей присутствующих в растворе образца. В некоторых случаях, особенно при анализе комплексных соединений, происходит и образование ион-радикалов. Возможно также и отщепление протона, в результате чего могут наблюдаться отрицательные ионы. Далее ионы подаются в масс-анализатор, в качестве которого удобнее всего использовать времяпролетную его разновидность. Процесс приготовления образца для анализа методом МАЛДИ является ключевым фактором, предопределяющим успех эксперимента. Очень важно правильно подобрать матричное соединение и оптимальное количественное соотношение образца и матрицы, при необходимости можно использовать и увеличивающие эффективность десорбции/ионизации допанты. Для анализа неполярных соединений используются различные способы их дериватизации, в частности нами предложены методики применения для этих целей реакционноспособных матричных соединений. Интерпретация получаемых результатов с одной стороны не представляет особых проблем: МАЛДИ является мягким методом ионизации и молекулы аналитов не разрушаются. Таким образом можно достаточно легко определить их молекулярно-массовые характеристики. С другой стороны, определение особенностей их строения может уже потребовать использования тандемной масс-спектрометрии.

СТРУКТУРА И АГРЕГАЦИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ β -ЦИКЛОДЕКСТРИН-ПИРЕН-АНАЛИТ: СПЕКТРЫ ЭЛЕКТРОННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ И ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ, КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ¹.

В. Г. Авакян^a, В. Б. Назаров^b, А. В. Одинокоев^a, М. В. Алфимов^a, А. В. Кошкин^a

^aФГБУН ЦФ РАН, Москва, ул.Новаторов 7а, к.1, avak@photonics.ru.

^bФГБУН ИПХФ РАН, г. Черноголовка

Методом флуоресцентной и абсорбционной спектроскопии (ФС и АС) исследована возможность использования пирена (Py) как флуоресцентного зонда в комплексах «циклодекстрин – пирен – аналит» для аналитов (А) различной полярности в водных растворах. Аналитической характеристикой пирена в ФС является отношение $I_{1/3}I$, где I_1 интенсивность линии первого (0-0) вибронного перехода, а I_3 интенсивность третьей линии с $\Delta\nu \sim 800 \text{ см}^{-1}$, относящейся к колебательному переходу типа A_g . Результатом вибронной связи между этими переходами является высокая чувствительность $I_{1/3}I$ в ФС комплексов $\text{Py}@2\beta\text{CD}$ к добавлению аналита в *микромольных* количествах [В. Г. Авакян, В. Б. Назаров и др. ХВЭ 2015, 49/3, 204]. Добавление βCD к водному раствору Py приводит к появлению новой полосы, сдвинутой в красную область спектра на $\sim 400 \text{ см}^{-1}$ в АС и относящейся к агрегатам размера $\sim 3.5 \text{ нм}$, в которых роль активной фотохимической частицы играет комплекс $\text{Py}@2\beta\text{CD}$. Анализ АС и ФС показывает, что рост температуры вызывает распад агрегата, а затем и самого $\text{Py}@2\beta\text{CD}$, поскольку при 50°C его ФС имеет сходство со ФС Py в воде. Методом молекулярной динамики (МД) рассчитана структура комплекса $\text{Py}@2\beta\text{CD}$ в присутствии ~ 1000 молекул воды и тех же А. Py в димере βCD может располагаться как перпендикулярно оси C_7 димера (1), так и под углом $\sim 45^\circ$ к ней (2), причем ориентация 2 более предпочтительна. Пустое пространство в полости $\text{Py}@2\beta\text{CD}$ занимают в среднем от 8 до 10 молекул воды, которые вытесняются добавленным А. При этом Py приобретает ориентацию 1. Расчет комплексов $A_2 \cdot \text{Py}@2\beta\text{CD}$ полуэмпирическим квантово-химическим методом PM7 демонстрирует большую термодинамическую стабильность ориентации 2 для «пустого» комплекса и трансформацию её в 1 для комплексов с аналитом $A_2 \cdot \text{Py}@2\beta\text{CD}$. Причина красного сдвига электронного поглощения агрегата исследована путем расчета методом ZINDO/S энергий электронных переходов пирена в газовой фазе и пирена, имплементированного в кластер, моделирующий структуру димера βCD . Напряжение, возникающее в поясе Н-связей димера вследствие имплементации жесткой молекулы пирена, вызывает красный сдвиг его полосы поглощения в АС комплекса $A_2 \cdot \text{Py}@2\beta\text{CD}$.

[1] Работа выполнена по гранту РФФИ 13-03-00808.

РЕДОКС-ПРЕВРАЩЕНИЯ КРАУН-ЗАМЕЩЕННОГО БИС-ФТАЛОЦИАНИНАТА ИТТЕРБИЯ В РАСТВОРАХ И НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

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

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4
e-mail: pcss_lab@mail.ru*

Явление редокс-изомеризации представляет большой практический интерес для использования в молекулярных переключающих устройствах. Один из классов соединений, способных к реализации такого переключения – это фталоцианинаты лантанидов переменной валентности. В данной работе проведены исследования растворов и ультратонких пленок краун-замещенного бис-фталоцианината иттербия (YbL_2). Обнаружено, что при переходе от раствора

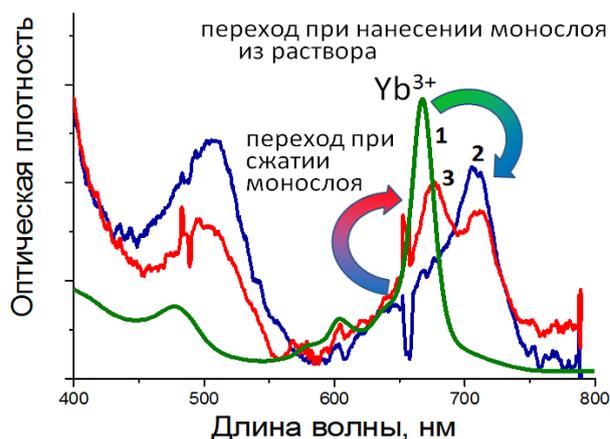


Рис. 1. Спектры поглощения раствора YbL_2 (1), расширенного (2) и сжатого (3) монослоев.

исследуемого комплекса в хлороформе к монослою на поверхности воды в его спектрах поглощения наблюдается существенный красный сдвиг Q-полосы и полосы около 500 нм (Рис. 1). Причем последующее сжатие такого монослоя приводит к расщеплению Q-полосы на 2 компоненты, одна из которых близка к Q-полосе в спектре исходного раствора, а вторая – в спектре расширенного монослоя. Анализ корреляционных зависимостей, связывающих спектральные и электрохимические характеристики бис-фталоцианинатов лантанидов с ионным радиусом металлоцентра, позволяет предположить, что наблюдаемое спектральное поведение монослоя обусловлено обратимым внутримолекулярным переносом электрона между фталоцианиновым лигандом и ионом иттербия. Сохранение спектральной картины при переносе монослоя комплекса в различных редокс-состояниях на твердые подложки указывает на стабильность редокс-изомерных форм комплекса. Спектро-электрохимические исследования растворов и ультратонких пленок YbL_2 показали, что редокс-изомеризация YbL_2 может также происходить при смене растворителя или под действием внешнего потенциала. Последнее повышает привлекательность соединения с точки зрения использования в молекулярных переключателях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ: гранты 13-03-0067_a, 13-03-12473_офи_м2, 14-03-32092_мол_a

ФОТОМЕХАНИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В МОНОСЛОЯХ СПИРОИНДОЛИНОНАФТОКСАЗИНОВ

Н.Н. Барышев ^{а, в}, О.А. Федорова ^б, В.В. Арсланов ^а, О.А. Райтман ^а

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

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

^в МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 119571, Москва, просп. Вернадского 86

Одним из важных направлений супрамолекулярной химии является молекулярный дизайн, синтез и изучение физико-химических свойств фотохромных соединений. В то же время, интенсивные исследования последних десятилетий в области организованных молекулярных ансамблей (монослои на поверхности жидкости, пленки Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ), самоорганизованные адсорбционные слои) внесли существенный вклад в разработку принципов создания молекулярных устройств и функционализированных поверхностей. С развитием ультратонких оптоэлектронных устройств, монослои на основе фотохромных материалов привлекают к себе все большее внимание в качестве строительных блоков для рабочих механизмов этих систем. В связи с этим, в настоящее время исследования монослоев Ленгмюра фотохромных соединений направлены на установление связи между структурной организацией этих систем и эффективностью фотохимических превращений в них. Важнейшим классом органических фотохромов являются спиропираны и их производные спиронафтоксазины (СНО), обладающие высокой термической стабильностью, узкой полосой поглощения и проявляющие фотохромные свойства в растворах, полимерных матрицах, самоорганизованных монослоях. Однако свойства спиронафтоксазинов в монослоях и ПЛБ до сих пор практически не изучены. В настоящей работе представлены результаты изучения фотохромных 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 (SINO-18) в растворах и на поверхности раздела фаз. Выявлены кинетические закономерности фотопревращений этого соединения под действием УФ-облучения и темновой релаксации. Установлено, что спиронафтоксазин сохраняет свои фотохромные свойства при переходе из растворов в двумерное конденсированное состояние. Обнаружено и изучено явление фотомеханического эффекта в монослоях SINO-18: при воздействии УФ-облучения система претерпевает обратимые переходы из закрытой спироформы в открытую мероцианиновую, сопровождающиеся изменением поверхностного давления монослоя. Выявлена инверсия фотомеханического эффекта в монослоях SINO-18. Показано, что, управляя фазовым состоянием монослоя на поверхности раздела, можно при одинаковых внешних воздействиях инициировать его расширение или сжатие, т.е. совершение механической работы. Данный факт свидетельствует о потенциальной возможности применения монослоев из спиронафтоксазинов в качестве рабочих элементов молекулярных механизмов.

СТРУКТУРА РАСТВОРОВ И ОБРАТНЫХ МИКРОЭМУЛЬСИЙ БИС-2-(ЭТИЛГЕКСИЛ) СУЛЬФОСУКЦИНАТА НАТРИЯ С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА

Ц.С. Поповецкий, А.И. Булавченко, М.Г. Демидова, Т.Ю. Подлипская

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

Органозоли, содержащие наночастицы серебра и золота, перспективны в различных областях микроэлектроники и высокотехнологичного производства благодаря их интенсивной окраске, высокому соотношению поверхностного заряда частиц золя к размеру и их коррозионной стойкости. Помимо размера металлического ядра наночастицы, ключевыми параметрами, определяющими потребительские характеристики органозолей, являются концентрация частиц и структура их поверхностного слоя. Методом неводного электрофореза нами были выделены высококонцентрированные органозоли серебра и золота (содержание металла до 2 моль/л), сохраняющие основные характеристики исходных органозолей, такие как размер наночастиц (5 и 8 нм для наночастиц серебра и золота, соответственно, по данным просвечивающей электронной микроскопии) и концентрация ПАВ-стабилизатора (бис-2-(этилгексил)сульфосукцинат натрия, АОТ). Полученный концентрат высушивался и вводился в растворы АОТ в декане, хлороформе, толуоле, смеси декан-хлороформ. С помощью метода динамического светорассеяния установлено, что при низких концентрациях АОТ во всех растворителях наночастицы металлов покрыты монослоем, состоящим из молекул АОТ. В то время как в растворах с высокими концентрациями ПАВ (более 0.1 М), используемых для микроэмульсионного синтеза наночастиц, толщина адсорбционного слоя наночастиц может достигать десятков нанометров за счет адсорбции заряженных обратных мицелл АОТ. Увеличение толщины адсорбционного слоя наночастиц с ростом концентрации АОТ и полярности среды объяснено в рамках теории Дебая-Хюккеля ростом энергии взаимодействия между заряженными мицеллами и частицами металлов. Неводным электрофорезом с фотометрическим детектированием скорости движения частиц показано, что при концентрации АОТ, соответствующей началу адсорбции мицелл, электрокинетический потенциал (ζ -потенциал) наночастиц достигает максимального значения (109 и 190 мВ для серебра и золота, соответственно). Повышение концентрации АОТ приводит к заметному уменьшению ζ -потенциала частиц.

При добавлении воды к 1М раствору АОТ с наночастицами в н-декане (содержание водной псевдофазы 10% об.) гидродинамический диаметр наночастиц увеличивается до 150 и 400 нм для наночастиц золота и серебра, соответственно; коагуляции наночастиц при этом не наблюдается.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-00092).

ВЛИЯНИЕ ИОНООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ НИТРАТА КАЛИЯ В ОБРАТНЫХ МИКРОЭМУЛЬСИЯХ НА ОСНОВЕ TERGITOL NP-4 И АОТ

Д.И. Бекетова, М.Г. Демидова, Т.Ю. Подлипская, А.И. Булавченко
ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева,
г. Новосибирск, пр-т акад. Лаврентьева, 3

Мицеллярный синтез является одним из самых популярных методов получения наночастиц в виде стабильных органозолей и ультрадисперсных порошков. Однако наночастиц водорастворимых солей до сих пор в микроэмульсиях синтезировано не было. Нами предложен метод получения ультрадисперсных порошков KNO_3 с частицами типа «вискер» толщиной 0.2-0.5 и длиной 5-10 мкм испарительной изотермической кристаллизацией в смешанных микроэмульсиях Tergitol NP-4+АОТ. Введение в микроэмульсию Tergitol NP-4 в качестве со-ПАВ АОТ позволило увеличить время испарения воды из мицелл в четыре раза и получить мицеллы-нанокристаллизаторы значительно меньшего размера с диаметром полярной полости 0.6 нм (по данным фотон-корреляционной спектроскопии). Была высказана гипотеза о том, что ответственным за продление времени испарения является обратимый обмен между ионом Na^+ , входящим в состав молекулы АОТ, и K^+ в полярном ядре мицеллы.

Целью данной работы было изучение ионообменных процессов $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{K}^+$ между полярным ядром и поверхностным слоем в смешанных микроэмульсиях Tergitol NP-4+АОТ. В качестве экспериментальных методов использовали численное моделирование и жидкостную экстракцию. Прямой оптимизацией кулоновских взаимодействий установлено, что в отсутствие дегидратации Na^+ переходит из поверхностного слоя в ядро мицеллы; обмен обусловлен разностью в энергиях гидратации ионов. При увеличении ионной силы определяющей становится разность электростатических взаимодействий ионов Na^+ и K^+ с АОТ^- , и происходит обратный переход.

Численные расчеты подтверждены исследованием селективности при катионообменной экстракции мицеллами АОТ в декане из исчерпываемой водной фазы со смесью солей NaNO_3 и KNO_3 с эквимоллярными концентрациями. При низкой ионной силе (0.25 М) органическая фаза обогащается ионами K^+ , а при увеличении содержания солей (до суммарной концентрации 7 М) предпочтительнее извлекаются ионы Na^+ ($\text{Na}^+/\text{K}^+=1.7$ по результатам ААС). Таким образом, показано, что увеличение времени до начала кристаллизации обусловлено образованием «промежуточной» соли NaNO_3 в ядре мицеллы с гораздо большей растворимостью (~11.8 М).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-03-00092 а.

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ИЗ ВОДНО-ПЕРОКСИДНЫХ РАСТВОРОВ Р-ЭЛЕМЕНТОВ

А.Г. Медведев,¹ А.А. Михайлов,¹ Т.А. Трипольская,¹ О. Лев,²
П.В. Приходченко¹

¹ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

² Институт химии, Еврейский университет Иерусалима, Иерусалим, Израиль

Проведено исследование равновесий в водно-пероксидных растворах, содержащих прекурсоры р-элементов (олова (IV), сурьмы (V)). Разработан новый метод формирования наноразмерных покрытий на основе оксидов олова и сурьмы, а также АТО [1], который основан на использовании соответствующих пероксидсодержащих прекурсоров и осуществляется из основных растворов. Взаимодействие пероксида водорода с гидроксосоединениями олова(IV) и/или сурьмы(V) обеспечивает формирование и стабилизацию золя пероксопрекурсора и обеспечивает его равномерное и преимущественное осаждение на поверхности субстрата.

Данным методом впервые получены и охарактеризованы образцы композитных материалов на основе оксида графена, в которых пероксосоединения олова(IV) и сурьмы(V), соответственно, образуют равномерное наноразмерное покрытие на поверхности частиц GO [2-5].

Предложено распространить данный метод получения тонких пленок на соединения других р-элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№14-03-00279, 14-29-04074-офи-м) и Совета по грантам Президента Российской Федерации (СП-995.2015.1, МК-5847.2014.3).

1. S. Sladkevich, A.A. Mikhaylov, P.V. Prihodchenko, T.A. Tripol'skaya, O. Lev. *Inorg. Chem.*, 2010, **49** (20), 9110–9112.
2. S. Sladkevich, J. Gun, P.V. Prihodchenko, V. Gutkin, A.A. Mikhaylov, A.G. Medvedev, T.A. Tripol'skaya, O. Lev. *Carbon*, 2012, **50**, 5463-5471.
3. S. Sladkevich, J. Gun, P.V. Prihodchenko, V. Gutkin, A.A. Mikhaylov, V.M. Novotortsev, J.X. Zhu, D. Yang, Q.Y. Yan, H.H. Hng, Y.Y. Tay., Z. Tsakadze, O. Lev. *Nanotechnol.*, 2012, **23**, 485601 (9pp).
4. D.Y.W. Yu, P.V. Prihodchenko, C.W. Mason, S.K. Batabyal, J. Gun, S. Sladkevich, A.G. Medvedev, O. Lev. *Nature Commun.*, 2013, **4**, 2922.
5. D.Y.W. Yu, S. K. Batabyal, J. Gun, S. Sladkevich, A.A. Mikhaylov, A.G. Medvedev, V.M. Novotortsev, O. Lev, P.V. Prihodchenko. *Main Group Metal Chem.*, 2015, **38**, 43-50.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ВОДНОЙ СРЕДЫ НА СТРУКТУРУ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ НА ОСНОВЕ АМФИФИЛЬНЫХ ГЕМИЦИАНИНОВЫХ ХРОМОИОНОФОРОВ¹

М.А. Щербина^{1,2}, С.Л. Селектор³, А.В. Бакиров^{1,4},
В.В. Арсланов³, С.Н. Чвалун^{1,4}

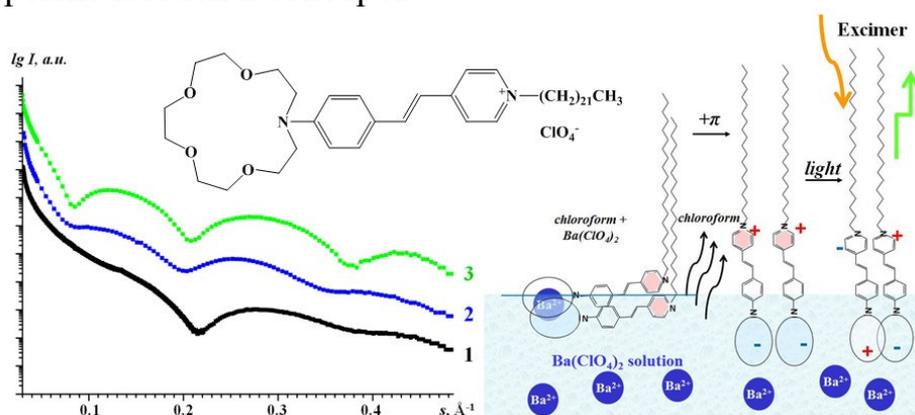
1. Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова

2. Московский физико-технический институт

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

4. Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

Монослои Ленгмюра и пленки Ленгмюра-Блоджетт на основе гемицианиновых красителей в последнее время являются объектами повышенного внимания исследователей. Особый интерес представляет собой их способность формировать агрегаты различного типа, что определяет возможность существенно варьировать оптические, механические теплофизические свойства формирующихся монослоев, которые могут найти свое применение в качестве «умных» переключателей и сенсоров.



В представленной работе методами рентгеновской рефлектометрии, электронной и флуоресцентной спектроскопии, а также методом изотерм сжатия исследована структура монослоев, сформированных дифильным краун-замещенным гемицианиновым хромофором (см. рисунок выше) на поверхности водных субфаз различного состава (деионизированная вода или раствор перхлората бария), и ультратонких пленок, получаемых при переносе таких монослоев на твердые подложки. Показано, что изменение состава водной субфазы приводит к изменению типа формирующихся на ней супрамолекулярных агрегатов. В отсутствие катионов бария наблюдается образование димеров, в которых молекулы исследуемого соединения располагаются «голова к хвосту». В то же время, при сжатии монослоя на поверхности раствора перхлората бария формируются эксимеры с одинаковой ориентацией молекул красителя относительно подложки.

¹ Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (номер гранта 15-03-05919).

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ С ДИФИЛЬНЫМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Ф.А. Колоколов, А.Н. Кулясов, Т.А. Харичкина

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар
kolokolov@chem.kubsu.ru*

Люминесцентные тонкопленочные материалы на основе координационных соединений лантаноидов в настоящее время являются одними из наиболее перспективных для создания электролюминесцентных устройств, сорбционных и хемосенсорных систем, а также светотрансформирующих покрытий. Однако при получении таких материалов могут возникать некоторые сложности, например низкая растворимость комплексов и их кристаллизация в составе пленки. Одним из способов решения данных проблем является использование в качестве лигандов ароматических карбоновых кислот, содержащих алкильные заместители, что в перспективе должно повысить растворимость комплексов в неполярных органических растворителях и вероятность образования аморфной пленки, а дифильная природа в случае «длинных» заместителей открывает перспективу получения молекулярных пленок по технологии Ленгмюра-Блоджетт.

В связи с этим, в качестве лигандов были выбраны алкилоксибензойные кислоты, которые относительно легко синтезировать в одну или две стадии, обладают высокой устойчивостью, а комплексы лантаноидов с ними обладают способностью люминесцировать.

Нами получен ряд алкилоксибензойных кислот (пара- и орто-этоксибензойные, пара-октилоксибензойная, пара- и орто-додецилоксибензойные, пара-октадецилоксибензойная кислоты), а также их комплексные соединения состава $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Ln}=\text{Eu}^{3+}$, Gd^{3+} , Tb^{3+} ; $n=0-3$), обладающие хорошей растворимостью в хлороформе. Для увеличения интенсивности люминесценции были также получены смешаннолигандные комплексные соединения с 1,10-фенантролином.

На основе данных комплексных соединений были получены тонкопленочные материалы методом Spin Coating, при этом установлены оптимальные условия нанесения пленок, определены толщины методом интерференционной микроскопии и качество поверхности методом атомно-силовой микроскопии.

Для комплексного соединения тербия(III) с пара-октилоксибензойной кислотой были изучены изотермы сжатия на поверхности водной субфазы и осуществлен перенос трех монослоев на кварцевую подложку.

СИНТЕЗ ПОРФИРИН-ХЛОРИНОВЫХ ДИАД И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Н.В. Коновалова,^а С.А. Грачёв,^а Е.С. Нечаева,^а Г.А. Громова,^б А.В. Лобанов^б

^а*Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова, 119571 Москва, просп. Вернадского, д. 86*
^б*ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, 119991 Москва, ул. Косыгина, д. 4*

Тетрапиррольные соединения и их металлокомплексы обладают уникальными фотофизическими свойствами, что открывает возможности для использования их в качестве структурных компонентов при создании модельных биомиметических систем и материалов. Так, молекулярные и супрамолекулярные ансамбли на основе порфиринов находят применение при разработке искусственных систем для конверсии энергии видимого света в электрохимическую энергию. Включение в состав таких систем нескольких хромофоров позволяет расширить спектральную область и увеличить интенсивность поглощения энергии света, а использование различных комбинаций тетрапиррольных пигментов дает возможность индуцировать процессы переноса энергии и/или электрона между компонентами системы. При этом спектральные свойства и энергетические параметры возбужденных состояний хромофоров можно варьировать путем введения периферийных заместителей и атома металла либо гидрированием одного из пиррольных колец в порфириновом макроцикле.

Нами получены несимметричные порфирин-хлориновые диады, в которых тетрапиррольные макроциклы (производные тетрафенилпорфирина и хлорофилла *a*) предорганизованы за счет наличия ковалентного спейсера. Поскольку хлорины, в отличие от порфиринов, характеризуются сильным поглощением в красной области спектра и имеют пониженные по сравнению с порфиринами энергии возбужденного синглетного состояния, объединение порфиринового и хлоринового хромофоров в одной молекулярной системе позволяет обеспечить эффективное поглощение света и направленный перенос энергии между макроциклами. Были получены супрамолекулярные комплексы синтезированных диад с использованием гидрофильных полимеров (поливинил-*N*-пирролидона, полиэтиленгликоля), ионных (додецилсульфата натрия, бромида цетилтриметиламмония) и нейтральных (Тритона X-100) детергентов и бычьего сывороточного альбумина. Фотофизические свойства диад в составе супрамолекулярных комплексов были исследованы методами стационарной и времязрешенной флуоресцентной спектроскопии. Показано, что природа носителя оказывает существенное влияние на фотофизические свойства гетеродимеров.

МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНАТОВ МЕТАЛЛОВ: СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ

Ю.Ю. Енакиева^а, Ю.Г. Горбунова^{а,б} А.Ю. Цивадзе^{а,б}

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр-т, д. 31, корп.4, Москва, 119071, России

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

Металлоорганические материалы на основе порфиринов (МОМ) представляют собой пористые координационные полимеры, в которых порфириновые полидентантные лиганды связаны между собой ионами различных металлов. Изменение геометрии МОМ за счет варьирования особенностей координационной химии связывающих катионов металлов и природы функциональных заместителей порфиринов позволяют получать материалы с порами определенных размеров, открытыми внутренними каналами и регулируемой площадью внутренней поверхности.^{1,2} Такая строго упорядоченная организация порфириновых фрагментов, играющая колоссальную роль в фундаментальных биохимических, ферментативных и фотохимических природных процессах, открывает широкие возможности использования МОМ в катализе, процессах переноса энергии, сорбции и хранении различных газов, сенсорике и т.д.

В докладе будут рассмотрены подходы к получению МОМ на основе порфиринатов металлов различного строения, освещены методы характеристики таких систем и результаты их использования в гетерогенном катализе, а также в реакциях генерации синглетного кислорода и водорода, в качестве фотосенсибилизаторов в ФДТ и компонентов пленок, обладающих фотоэлектрической проводимостью.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-13-01373.

(1) Zhao, M.; Ou, S.; Wu, C.-D. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1199–1207.

(2) Durot, S.; Taesch, J.; Heitz, V. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (17), 8542–8578.

3D-СТРУКТУРНАЯ СЕЛЕКТИВНОСТЬ СОРБЕНТОВ С ЦИКЛОДЕКСТРИНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ В ХРОМАТОГРАФИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ РАЗЛИЧНОЙ ГЕОМЕТРИИ

С.Н. Яшкин, А.В. Базилин, Е.А. Яшкина

ФГБОУ ВПО "Самарский государственный технический университет"
443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244, snyashkin@mail.ru

Циклодекстрины (ЦД) и их производные представляют особый интерес для молекулярной хроматографии в качестве эффективных селекторов в составе сорбентов для разделения близких по свойствам различных изомеров органических соединений, в том числе и энантиомеров. Вместе с тем, малоизученными остаются термодинамические аспекты сорбции на сорбентах с ЦД-фрагментами, а также практически не исследованы интервалы их структурной селективности в отношении молекул различной геометрии. В работе методами равновесной газо-адсорбционной (ГАХ) и газожидкостной (ГЖХ) хроматографии определены термодинамические характеристики сорбции и параметры комплексообразования большой группы молекул линейного, плоского и каркасного строения на сорбентах с добавками ЦД различного строения. В ГЖХ были исследованы свойства бинарных сорбентов на основе глицерина и полиэтиленгликоля с добавками α - и β -ЦД. Показано, что самые высокие значения констант комплексообразования в ряду изученных соединений наблюдаются в случае объёмных производных адамантана, что объясняется близкими размерами адамантанового фрагмента и внутренней полости β -ЦД. При этом значения констант комплексообразования в ряду изологов (декан, нафталин и адамантан) могут различаться на несколько порядков. Также макроциклические эффекты ЦД с молекулами различного строения изучены в ГАХ с бинарными сорбентами на основе графитированной термической сажи с нанесёнными моно- и полислоями β -ЦД, а также в ВЭЖХ на силикагеле с привитыми октилциклодекстриновыми фрагментами. Показаны и обсуждены возможности и ограничения хроматографических методов для изучения эффектов комплексообразования сорбатов с макроциклическими лигандами. Нами предлагается термин *размерность структурной селективности сорбента*, характеризующий способность поверхности распознавать молекулы линейного, плоского и объёмного строения. Показано, что изученные в работе ЦД-содержащие сорбенты относятся к 3D-сорбентам, поскольку проявляют чрезвычайно высокую чувствительность к структуре объёмных молекул. Было предложено использовать адамантан и его изомеры в качестве реперного ряда для оценки 3D-селективных свойств циклодекстриновых сорбентов в газовой хроматографии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №14-03-31672 мол_а и №14-03-97071-р_поволжье_а) и Министерства образования и науки РФ (код проекта: №1778 "Исследование физико-химических свойств поверхности нано- и супрамолекулярных систем").

АСМ ИССЛЕДОВАНИЕ САМООРГАНИЗАЦИИ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ ЗА СЧЁТ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНИЕВЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ.

Л.И. Матиенко, В.И. Бинюков, Л.А. Мосолова, Е.М. Миль, Г.Е. Заиков

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Косыгина 4, Москва, Россия

Внимание исследователей к самоорганизующимся структурам при участии переходных металлов объясняется повышенным интересом к химическим превращениям с использованием этих систем. Метод Атомно-Силовой Микроскопии (АСМ) впервые успешно использован нами для исследования возможности формирования супрамолекулярных структур за счёт межмолекулярных Н-связей на основе гетеролигандных комплексов никеля, железа, лития: $\{Ni^{II}(acac)_2 \cdot L^2 \cdot PhOH\}$ («А») ($L^2 = MP, HMPA, MSt$ ($M = Na, Li$)), $\{LiSt \cdot HMPA \cdot PhOH\}$ («В»), $Ni_2(OAc)_3(acac)MP \cdot 2H_2O$ («С») ($MP = N$ -метилпирролидон-2), $Fe^{III}_x(acac)_y \cdot 18-crown-6_m(H_2O)_n$ («D»). Комплексы «А»–«D» являются эффективными катализаторами окисления алкиларенов молекулярным кислородом в гидропероксиды, а «С» и «D» – также структурными и функциональными моделями Диоксигеназ Ni(Fe)–ARD и Fe^{II}-Dke1. Мы предположили, что стабильность комплексов «А»–«D» как катализаторов окисления алкиларенов могла быть связана с формированием устойчивых супрамолекулярных структур за счёт межмолекулярных Н-связей. А различная активность Ni(или Fe)-ARD по отношению к общим субстратам (Acireductone (1,2-Dihydroxy-3-keto-5-methylthiopentene-2) и O₂), в качестве одной из причин, – с самоорганизацией катализаторов в различные макроструктуры за счет межмолекулярных Н-связей. Эти предположения подтверждаются нашими АСМ – исследованиями.

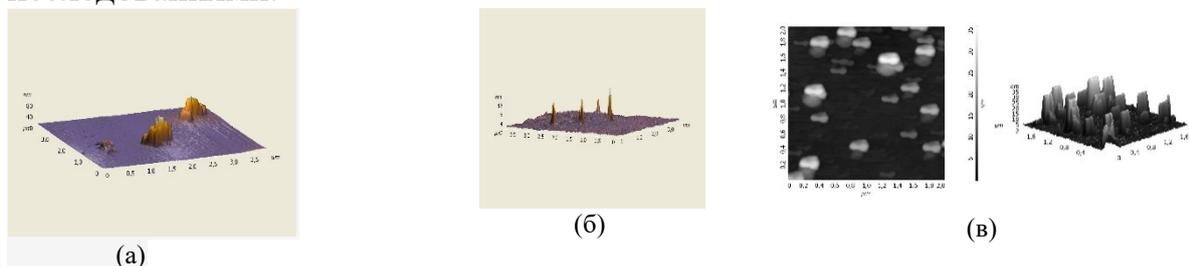


Рис. 1 АСМ имидж макроструктур на основе а) $Ni^{II}(acac)_2 \cdot MP \cdot PhOH$, б) $Ni^{II}(acac)_2 \cdot MP$ (3-мерный), в) $Ni_2(OAc)_3(acac)MP \cdot 2H_2O$ (2- и 3-мерный)

Обсуждается возможная роль фенольного фрагмента Туг-остатка во второй координационной сфере активного центра Ni-ARD. Образование супрамолекулярных макроструктур на основе тройных комплексов $Ni^{II}(acac)_2 \cdot MP \cdot PhOH$ за счёт межмолекулярных Н-связей (Рис. 1 (а)), свидетельствует в пользу предлагаемой гипотезы.

СЭНДВИЧИВЫЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ФТАЛОЦИАНИНАТЫ ЛАНТАНИДОВ КАК ОСНОВА НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

М.А. Половкова^а, А.Г. Мартынов^а, Д.А. Бунин^{а,б}, Ю.Г. Горбунова^{а,б},
А.Ю. Цивадзе^{а,б}

^а*ИФХЭ РАН, Ленинский пр-т, д. 31-4, Москва, 119071, Россия*

^б*ИОНХ РАН, Ленинский пр-т, д. 31, Москва, 119991, Россия*

Электронное строение молекул фталоцианинатов обуславливает их уникальные оптические и электрохимические свойства, приводящие к широкому применению этих плоских ароматических π -систем в различных областях науки и техники. Особый интерес представляют так называемые сэндвичевые комплексы редкоземельных элементов, в которых ионы РЗЭ зажаты между двумя фталоцианиновыми лигандами. Такие комплексы могут быть использованы в качестве компонентов сенсоров и электрохромных материалов. Варьирование металла-комплексообразователя и заместителей в π -системе лигандов открывает широкие возможности использования сэндвичевых комплексов в качестве электрохромных материалов для дисплеев, модельных систем для исследования фотосинтеза (“специальная пара”), молекулярных полупроводников [1]. В настоящее время большой интерес представляют несимметричные фталоцианинаты. Получение несимметричных комплексов открывает множество путей использования этих соединений в нелинейной оптике, создании супрамолекулярных ансамблей, фотодинамической терапии (PDT), катализе [2]. Одним из активно развивающихся направлений в химии фталоцианинов является направленный синтез соединений с заместителями в π -системе фталоцианина, способными к конденсации с другими функциональными молекулами и/или являющимися якорными группами для пришивки на поверхность фото- и электроактивных материалов.

В докладе представлен анализ современных данных по синтезу функционализированных симметричных и несимметричных сэндвичевых комплексов фталоцианинов лантанидов и показаны перспективы разработки новых материалов на их основе.

[1] Jiang J., Dennis K.P.N.G. A decade journey in the chemistry of sandwich-type tetrapyrrolo-rare earth complexes // Acc. Chem. Res. 2009. Vol.42, № 1. P. 79-88.

[2] Mack J., Kobayashi N. Low symmetry phthalocyanines and their analogues // Chem. Rev. 2011. Vol. 111, №2. P. 281-321.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-13-01373.

HYBRID NANOCOMPOSITES “QUANTUM DOT-PORPHYRIN”: SURFACE LIGAND EXCHANGE AND EXCITON RELAXATION

E.I. Zenkevich^a, C. Göhler^b, C. Krasselt^b, C. von Borczyskowski^b

^a*National Technical University of Belarus, 220013 Minsk, Belarus*

^b*Chemnitz University of Technology, D-09107 Chemnitz, Germany*

The presented material covers the basics of nanotechnology, focusing on hybrid organic-inorganic nanoassemblies based on self-assembly principles. Here, we are willing to discuss mechanisms of excitation energy relaxation for nanoassemblies based on core/shell CdSe/ZnS colloidal semiconductor quantum dots (QD) surfacely activated by pyridyl-substituted porphyrins, H₂P, in solutions and on quartz substrate in a temperature range 295÷77 K using steady-state, picosecond time-resolved spectroscopy and single molecule spectroscopy data. Using a combination of ensemble and newly designed single QD experiments for “QD-H₂P” nanoassemblies, we show that single porphyrin molecules can be considered as extremely sensitive probes for studying the complex interface physics and chemistry (influence of the embedding environment and temperature) and related exciton relaxation processes in QDs. Namely this approach allows for a detailed and up to now not yet reported complex analysis of the photoluminescence (PL) of QDs in “QD-H₂P” nanoassemblies embedded in a glass matrix. In both cases, namely ensemble and time averaged single QD detection, electronic states of different nature with varying PL energies and decay dynamic are subsequently explored on slow time scales typical for blinking phenomena which are buried but nevertheless present in ensemble experiments. Upon temperature variation the ordering of at least 2 energetically deconvoluted PL states is abruptly changed at the “phase transition”. Modifications of PL properties of nanoassemblies are assigned to H₂P induced ligand removal from QD surface accompanied by spectral blue shifts and formation of surface trap states in the band gap. Both, the comparison of averaged and deconvoluted spectral PL properties of CdSe/ZnS and QDs in nanoassemblies proofs that already one attached porphyrin molecule causes not only PL quenching but also changes the energy landscape of the QD PL noticeably. Temperature controls the energetic ordering of electronic states. In this respect, a qualitative comparison with calculations on the basis of a TD DFT approach, which takes the number, position and chemical nature of ligands and their specific removal into account, explains qualitatively the observed modifications of PL energies and dynamic. The basic conclusion is that H₂P molecule removes ligands from (specific) surface sites of QDs thus acting as a new “ligand” creating a modified set of new surface states. This explains specifically why (“NON-FRET”) PL quenching upon QD-dye nanoassembly formation is often not exclusively related to energy (FRET) or charge transfer.

Financial support from DFG Priority Unit FOR 877 and Grant of BPSR “Convergence 3.2.08” is gratefully acknowledged.

ИЗУЧЕНИЕ ДЕГРАДАЦИИ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ МЕТОДОМ ШУМОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ЧЕБЫШЕВА.

А.Л. Ключев, Б.М. Графов, В.В. Емец, В.Н. Андреев.

Москва, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН

Все без исключения электрохимические процессы характеризуются электрическим шумом. Под это правило попадают и коррозионные процессы на металлических электродах. Мы измерили флуктуации потенциала электрода при деградации ультратонких слоев полиуретановой, кремний- и фторорганических ультратонких пленок на хромированной стали в водном 0.001M Na₂SO₄.

Спектральная обработка электрохимического шума с применением дискретных ортогональных полиномов Чебышева позволила нам проследить за развитием коррозионного процесса во времени без наложения каких-либо внешних воздействий на стальной электрод.

Транзиенты потенциала снимались периодически в течение одного месяца. Изученная шумовая активность модифицированных электродов однозначно свидетельствует о нестационарном (в стохастическом смысле) протекании коррозионного процесса. На основании шумовых данных сделаны выводы о степени деградации пленок, коррелирующие с полученными ранее данными импедансной спектроскопии.

Разработанный и примененный здесь алгоритм спектральной обработки электрохимических шумов с применением дискретных ортогональных полиномов Чебышева может быть использован для анализа других электрохимических процессов и состояния различных электрохимических устройств без какого-либо внешнего воздействия.

Авторы благодарны Дирекции научно-технических программ за финансовую поддержку прикладных научных исследований по шумовой электрохимической диагностике в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического потенциала России на 2014-2022 годы» (Соглашение 14.604.21.0087).

СИНТЕЗ, АГРЕГАЦИОННЫЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА АМФИФИЛЬНЫХ ТИАКАЛИКС[4]АРЕНОВ В КОНФИГУРАЦИИ 1,3-АЛЬТЕРНАТ

Ф.Б. Галиева¹, А.А. Муравьев², С.Е. Соловьева², И.С. Антипин^{1,2}, А.И. Коновалов²

¹Химический Институт им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) Федеральный университет, 420111, Россия, Казань, ул. Кремлевская, 1/29

²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, 420088, Россия, Казань, ул. Арбузова, 8

Фундаментальной проблемой создания адаптивных биосенсоров является установление корреляции структура-свойство на “мягких” поверхностях (везикулах и мицелах). Удобной системой для изучения данной закономерности является платформа каликсарена, в которую легко ввести гидрофобные и гидрофильные фрагменты. В частности, особый интерес представляет введение терпиридиновых и триазольных групп, которые образуют прочные комплексы с люминесцентными катионами лантанидов. Нами был использован подход, включающий в себя только функционализацию нижнего обода и позволяющий получить ди- и тетразамещенные производные в конфигурациях *конус* и *1,3-альтернат*, соответственно.

Для синтеза амфифильных тиакаликсаренов, содержащих терпиридилльные и триазольные фрагменты, мы использовали как введение алкинильных фрагментов - прекурсоров для азид-алкинового циклоприсоединения, так и последовательное введение гидрофобной части и функциональных заместителей с дальнейшим превращением в рецепторную группу (**1a-c**, **2**) (рис.1).

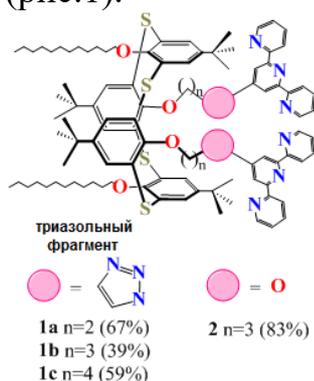


Рис. 1. Структура амфифильного тиакаликсарена

Была установлена сложная зависимость интенсивности люминесценции лантанидов как от присутствия посторонних металлов, длины спейсера, концентрации амфифильного тиакаликс[4]арена, соотношения металл-лиганд, природы заместителя у рецепторного фрагмента (триазольный фрагмент или атом кислорода), так и от среды (система хлороформ-метанол или при иммобилизации каликсарена на поверхности везикулы в водном растворе).¹

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 14-03-31909-мол_а).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ, ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Е.Е. Бояков, Д.В. Чекмарь, А.В. Шокуров, А.А. Ревина, С.Л. Селектор

*ИФХЭ РАН, Москва, 119071, Ленинский просп., 31, корп. 4
E-mail: zhenya88_06@inbox.ru, alex_revina@mail.ru*

С каждым годом развитые страны стараются увеличивать удельный вес возобновляемых источников энергии в своем топливно-энергетическом комплексе. Несмотря на огромные усилия и определенные успехи, достигнутые в этой области, эффективность возобновляемых источников энергии остается довольно низкой, поэтому её повышение при создании солнечных батарей является актуальной задачей.

Целью настоящей работы является изучение оптических свойств растворов природных пигментов (кверцетин, антоцианы) и синтетических органических красителей (пирокатехиновый фиолетовый, бензотиозалат цинка, бис-краун-фталоцианинат церия, клатрохелат железа, краун-олиготиофен), обратно мицеллярных растворов (ОМР) наночастиц (НЧ) металлов и фотовольтаических характеристик нанокомпозитов на их основе. Для получения НЧ металлов использованы методы «молекулярной сборки» наноструктур в ОМР, представляющих собой трехкомпонентные системы: водный раствор соли металла в растворе АОТ/изооктан [1].

Дополнительные данные о размерах и свойствах НЧ металлов получены методом АСМ. Особое внимание уделено новым подходам к формированию функциональных слоев на основе природных соединений и синтетических препаратов на поверхности моно-Si-пластин. Измерение нанокомпозитов методом флуоресцентной спектроскопии позволило зарегистрировать аномальное усиление интенсивности флуоресценции образцов на основе природных пигментов и НЧ Fe, нанесенных на моно-Si-пластины. Сравнение описанного эффекта с усилением флуоресценции за счет аналогичных слоев на поверхности TiO₂ дало возможность сделать вывод о влиянии физико-химических свойств поверхности раздела на процессы преобразования поглощенной световой энергии исследуемыми системами.

1. А.А. Ревина. Патент РФ № 2312741. *Препарат наноразмерных частиц металлов и способ его получения (Chem)*. Бюл. № 35. 20.12.2007.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ - грант № 14-03-32-092 мол_a

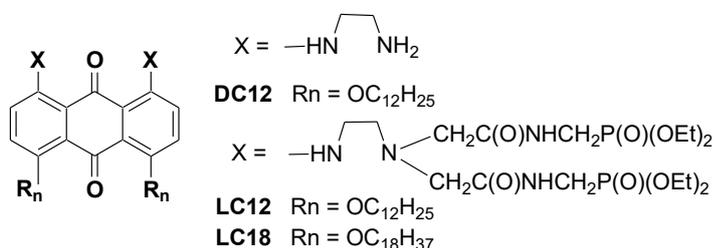
ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ РЕЦЕПТОРНЫХ ГРУПП ДИФИЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ НА СТАБИЛЬНОСТЬ ПЛЕНОЧНЫХ СЕНСОРОВ¹

Е.В. Ермакова^a, А. Bessmertnykh-Lemeune^b, М. Meyer^b, R. Guillard^b,
В.В. Арсланов^a

^aИФХЭ РАН, Москва, *pcss_lab@mail.ru*

^bInstitut de Chimie Moleculaire de l'Université de Bourgogne (ICMUB), CNRS,
Dijon, France, *roger.guillard@u-bourgogne.fr*

Эффективный экологический мониторинг окружающей среды является актуальной проблемой современного общества. Основная тенденция развития средств экологического контроля состоит в разработке «интеллектуальных» миниатюрных диагностических устройств, работающих в водных средах. Среди них наибольшие перспективы имеют тонкопленочные сенсорные системы, отличающиеся компактностью, быстродействием и доступностью для анализа. В рамках этого направления в работе решаются задачи предорганизации дифильных модульных лигандов в монослоях на поверхности жидкости, переноса этих прекурсоров на твердые подложки и исследование функциональной активности рецепторных групп лигандов, а также стабильности получаемых ультратонких пленок.



Представленные в работе рецепторы содержат оксидиэтоксифосфоранил-метиламинооксоэтильные или этиламинные полярные группы, закрепленные на сигнальном фрагменте, а также гидрофобные цепи (рисунок).

Продемонстрировано влияние разветвленности полярных групп модульных молекул на стабильность твердотельных пленок, полученных с использованием техники Ленгмюра-Блоджетт.

Методами электронной спектроскопии поглощения и оптоволоконной спектрофотометрии показано, что жидкостные и твердотельные пленочные сенсоры на основе нерастворимых в воде лигандов **DC12** и **LC18** способны чувствительно и селективно определять катионы ртути в водных растворах.

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

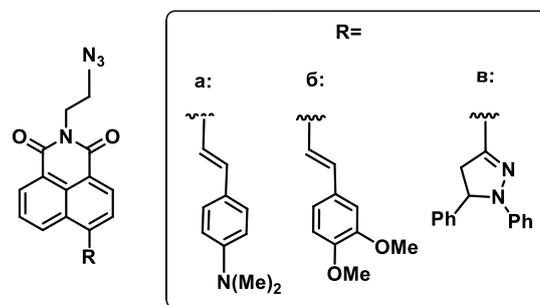
СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИСХРОМОФОРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ НАФТАЛИМИДА И БАКТЕРИОХЛОРИНА

М.А. Захарко, Н.Э. Шепель, П.А. Панченко

ИНЭОС РАН, г. Москва, ул. Вавилова, д.28, 119991.

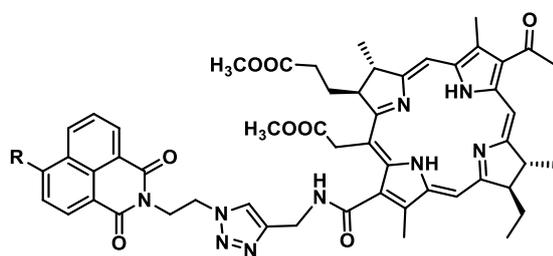
На сегодняшний день одним из наиболее перспективных и бурно развивающихся методов лечения раковых опухолей является фотодинамическая терапия.

Конъюгат, состоящий из порфирина и флуорофора, способен выполнять в организме две функции: являться флуоресцентным маркером для определения локализации опухоли и одновременно разрушать опухолевые клетки при местном облучении тканей светом определенной длины волны. Применение производных нафталимида в качестве флуоресцентного фрагмента привлекательно в виду того, что их спектральные характеристики легко изменять, вводя в четвертое положение нафталинового кольца различные заместители. Для того, чтобы интенсивность флуоресценции не снижалась из-за переноса энергии между двумя хромофорами, необходимо чтобы полосы поглощения производного порфирина и флуоресценции нафталимида имели как можно меньшую степень перекрытия. На схеме 1 представлены формулы нафталимидных красителей **1а-в**, выбранных нами для синтеза конъюгатов на основании их спектральных характеристик.



1а-в

схема 1



2а-в

схема 2

В настоящей работе предложен синтез красителей **1а-в**, а также конъюгатов **2а-в** (схема 2) через клик-реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения соответствующих азид-производных нафталимида и бактериохлорина е, содержащего пропаргильную группу, описаны спектрально-люминесцентные свойства полученных соединений.

В настоящее время полученные конъюгаты находятся на стадии клеточных испытаний.

¹Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-03-31935 мол_а

УПРАВЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКИМ ОТКЛИКОМ ГИБРИДНЫХ ПЛАНАРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ КРАУНФТАЛОЦИАНИНАТОВ МЕТАЛЛОВ И ПЛАЗМОННЫХ АНСАМБЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА

А.И. Жамойтина,^а А.А. Ежов,^б В.К. Иванов,^в Ю.Г. Горбунова,^а А.Ю. Цивадзе,^а
В.В. Арсланов,^а М.А. Калинина^а

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

^б МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

^в ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

Одной из важных задач, стоящих перед создателями органических оптических элементов, является увеличение интенсивности оптического поглощения в ультратонких пленках на основе органических красителей. Представленный в работе подход к решению данной проблемы основан на резонансном усилении поглощения видимого света в гибридной системе на основе органического красителя и наночастиц золота (AuНЧ). Главным условием реализации этого эффекта является совпадение максимумов поглощения обоих компонентов. Основная идея заключается в создании универсальной методики получения плазмонных ансамблей AuНЧ различного строения с заданными спектральными характеристиками, последующем переносе полученных ансамблей на поверхность органических пленок и изучении их оптических свойств.

В работе использовали монослойные пленки двухпалубного краунзамещенного фталоцианината церия (CePc₂). Этот металлокомплекс обладает богатым набором полос поглощения в видимой области. Плазмонные ансамбли AuНЧ получали с помощью субстрат-индуцированной конденсации монослоев Ленгмюра из смеси катион-анионных ПАВ на поверхности цитрат-стабилизированного гидрозоль золота ($d=18\pm 1$ нм, $\lambda_{\text{abs}}=519-520$ нм). Спектральные характеристики плазмонного ансамбля задавали временем формирования системы.

Спектрофотометрические исследования полученных гибридных систем показали, что в области совпадения максимумов поглощения компонентов гибридная система ведет себя неаддитивно: интенсивность поглощения возрастает пропорционально энергии поглощенного излучения. Максимальный коэффициент усиления поглощения гибридной системы достигается в области 550 нм и составляет 4.65 относительно расчетного спектра, полученного при сложении спектров поглощения отдельных компонентов.

Предложенный подход к созданию гибридных систем с заданными спектральными характеристиками открывает широкие перспективы в создании оптических фильтров и покрытий с настраиваемой цветопередачей.

Работа выполнена при поддержке РФФИ № 13-03-12473_офи_м2, 14-03-00070_a

АЗАКРАУН-СОЕДИНЕНИЯ. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ С КАТИОНАМИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

А.Д. Зубенко^{1,2}, М.С. Ощепков¹, О.А. Федорова²

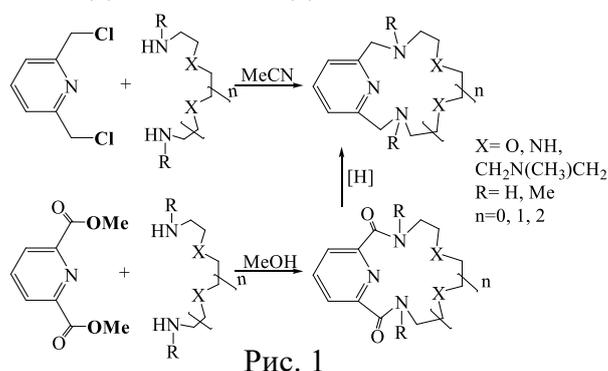
¹РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва, Миусская пл., 9

²ИНЭОС РАН, Россия, Москва, ул. Вавилова, 28

Краун-эфир и их производные способны прочно и селективно связывать ионы металлов, что делает данные соединения интересными для исследователей и дает широкие возможности их практического применения в органическом синтезе, в аналитической химии, в медицине и т.д. В последнее время всё большее внимание уделяется аза-аналогам краун-эфиров, т.к. наличие амино-групп в соединении способствует хорошей водорастворимости лигандов и позволяет вводить дополнительные координирующие группы, увеличивающие прочность образуемых комплексов за счет хелатного эффекта.

Целью нашей работы является разработка оптимальной методики синтеза пиридинсодержащих азакраун-соединений и исследование зависимости комплексообразующих свойств азакраун-соединений от их структуры. Исходя из анализа литературных данных по реакциям макроциклизации для синтеза, пиридиназакраун-соединений были выбраны два подхода: алкилирование дихлорпроизводным пиридина α,ω -диамина и ацилирование диэфиром пиридиндикарбоновой кислоты α,ω -диамина (Рис.1). В результате оптимизации методик был получен ряд пиридиназакраун-соединений с достаточно высокими выходами и выявлены достоинства и недостатки каждого из методов.

Для полученных азакраун-соединений и их функциональных производных была исследована их комплексообразующая способность в воде с катионами тяжелых металлов методом потенциометрического титрования. Для более подробного изучения координационных взаимодействий лиганда с катионом металла были проведены ЯМР-исследования, включающие ¹H, ¹³C и двумерную спектроскопию COSY, HSQC и HMBC, а также рентгеноструктурный анализ монокристаллов азакраун-соединений и их комплексов. Полученные результаты позволяют охарактеризовать влияние различных групп атомов в структуре азакраун-соединений на их комплексообразующую способность в воде с катионами металлов.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 14-03-31932.

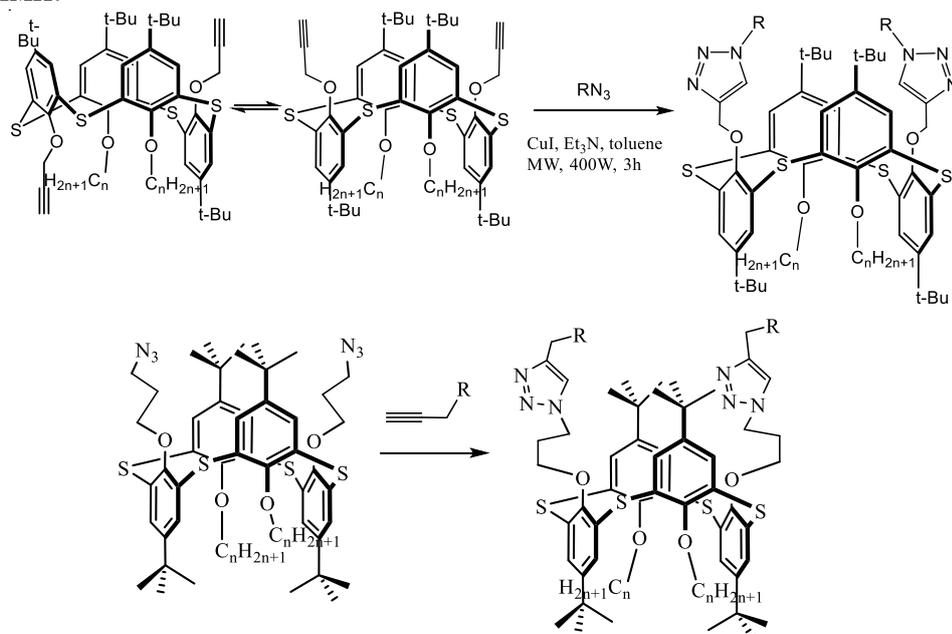
АМФИФИЛЬНЫЕ ТРИАЗОЛ-СОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ П-ТРЕТ-БУТИЛТИАКАЛИКС[4]АРЕНА: СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ИММОБИЛИЗАЦИИ НА ФОСФОЛИПИДНЫХ ВЕЗИКУЛАХ

Р.Р. Ибрагимова^а, Р.И. Нугманов^а, В.А. Бурилов^а, С.Е. Соловьева^{а,б}, И.С. Антипин^{а,б}

^а ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18, repa_gi@mail.ru

^б ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, 420088, г. Казань, ул. Арбузова, дом 80

Производные (тия)каликс[4]арена обладают большим потенциалом для использования в качестве элементов адаптационных рецепторов. Путем введения в молекулу каликсарена алкильных и азидных/алкинильных групп позволяет существенно расширить их применимость. В рамках данной работы нами были получены производные п-трет-бутил(тия)каликс[4]арена, содержащие алкильные и азидные/алкинильные фрагменты по нижнему ободу и проведены клик-реакции с ними.



Также было изучено влияние производных каликсарена на размер везикул фосфолипида DPPC. Установлено, что их добавление приводит к уменьшению совместных агрегатов с фосфолипидом.

Благодарим за финансовую поддержку грант РФФ № 14-13-01151.

СТРУКТУРА ДИ(α (β -ПИРИДИЛ)БИСПИДИНОАЗА-14-КРАУН-4-ЭФИРОВ И КОМПЛЕКСОВ С НЕКОТОРЫМИ D-МЕТАЛЛАМИ

В.Б. Кварталов^{1,2}, С.Н. Сульянов², Н.М. Колядина¹, В.В. Давыдов¹,
Г.М. Дрогова¹

¹ ФГАОУ ВО РУДН, 117198, Москва ул. Миклухо-Маклая, 6;

² ФГБУ ИК РАН, 119333, Россия, Москва, Ленинский проспект, дом 59.

Недавно были получены данные о строении молекул ди(α (β -пиридил)биспидиноаза-14-краунов-4-эфира, использованных в реакциях комплексообразования с некоторыми d-металлами. Поскольку сами лиганды представляет собой мелкодисерсные порошки белого цвета, то для установления их строения был использован метод порошковой дифракции на пучке синхротронного излучения. Частицы размером 300 микрон в петельке на клеящей основе отсняты на станции Курчатовского центра «Белок» на основе двумерного CCD-детектора (2048 X 2048 пикс.). Получена одномерная дифракционная картина по методике [1] (длина волны 0,9878 Å). Пики подгонялись функцией псевдо-Фойгта и по набору данных проведено автоиндицирование (рис.1).

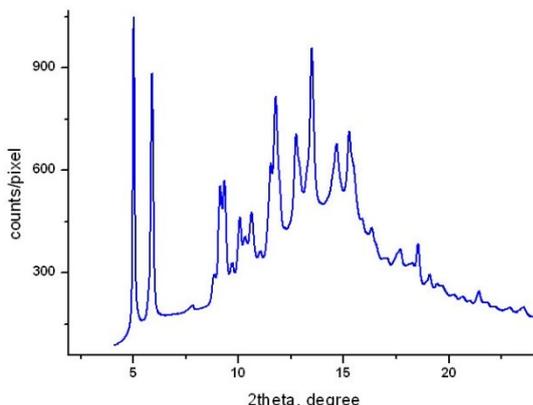


Рис.1 Порошковая рентгенограмма ди(α -пиридил)биспидиноаза-14-краунов-4-эфира.

Расчеты позволяют предположить для биспидинового фрагмента молекулы краун-эфира в кристаллическом состоянии конформацию кресло-кресло, которая сохраняется в большинстве полученных нами комплексов (Co(II), Cu(II), Ni(II)). Биспидиноаза-14-краун-эфир выполняет роль N,N,N,N-тетрадендатно-хелатного лиганда. В случае изменения конформации биспидинового цикла в результате комплексообразования на кресло-ванна, дендатность лиганда понижается. При этом размер краун-эфирной полости (4,02 Å), сокращается незначительно (3,94 – 3,98 Å)¹.

Литература:

[1] .Using a two-dimensional detector for X-ray powder diffractometry. Appl. Cryst. (1994) 27, 934

¹ Работа выполнена в рамках темы НИР 021224-1-174

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА КАДМИЯ И ПЛЕНОК НА ИХ ОСНОВЕ В ВОДНЫХ ТИОМОЧЕВИННЫХ СИСТЕМАХ

А.Н. Колодин, А.И. Булавченко, М.Г. Демидова, Е.А. Максимовский,
Т.Ю. Подлипская

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

Одним из наиболее популярных методов получения наночастиц CdS является синтез в тиомочевинных системах. Само по себе использование тиомочевины в качестве источника сульфидной серы является весьма перспективным вследствие её низкой токсичности по сравнению с часто применяемыми H_2S и Na_2S . Кроме того, тиомочевина является терморегулируемым молекулярным дозатором сульфид-ионов, что дает дополнительную возможность более «тонкого» регулирования процессов синтеза, кристаллизации и агрегации наночастиц. Тем не менее, на сегодня механизм формирования поверхностных пленок CdS из тиомочевинных систем до конца не изучен. Многие исследователи допускают возможность осаждения на подложку наночастиц CdS, сформировавшихся в растворе. Однако экспериментального подтверждения этому нет, что обусловлено трудностью разделения процессов поверхностной и объемной нуклеаций. Данная работа посвящена исследованию этих процессов в тиомочевинных системах. Методами ФКС, статического светорассеяния и спектрофотометрии изучили процессы формирования частиц CdS в объеме водной фазы при различных температурах (20-50°C) без фильтрования, а также в режимах периодического и непрерывного фильтрования реакционной смеси. Был установлен четырехстадийный механизм образования наночастиц CdS в объеме водной фазы. Экспериментами с непрерывным фильтрованием реакционной смеси (при 50°C) было показано, что процессы объемной и поверхностной нуклеаций могут быть разделены друг от друга. Изучение морфологии и размера частиц, сформировавшихся на поверхности полистирола, проводили на образцах, полученных при 50°C и разном времени синтеза (от 30-ти минут до 3-х часов). С помощью снимков образцов методом СЭМ было показано, что в процессе роста наночастиц на подложке их поверхностная концентрация постоянна, а форма близка к полуэллипсоидной. Для определения возможности гетерокоагуляции на поверхность полистирола наночастиц, образовавшихся в объеме, был проведен синтез в условиях непрерывной фильтрации и без неё при 50°C. Методами ФКС и СЭМ было установлено, что объемные нуклеация и коагуляция не влияют на процесс образования поверхностной пленки CdS на полистироле.

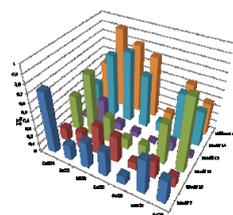
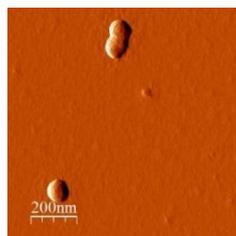
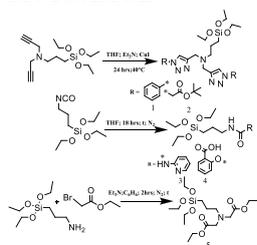
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-12118 офи_м).

СИНТЕЗ НОВЫХ ТРИАЗОЛ-СОДЕРЖАЩИХ ТРИАЛКОКСИСИЛАНОВ, ОБЛАДАЮЩИХ ХЕЛАТНЫМИ СВОЙСТВАМИ, ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СИЛИКАТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

А.Т. Латыпова^а, В.А. Бурилов^а, Д.А. Миронова^а, Р.А. Сафиуллин^{б,в},
И.С. Антипин^{а,б}

^аФГАОУ ВПО КФУ, ^бИОФХ КазНЦ РАН, ^вФГБОУ ВПО «КНИТУ»

Силикатные наночастицы, допированные люминесцентными комплексами вызывают интерес у многих исследователей. Такой интерес вызван благодаря широкому спектру потенциального применения наночастиц в связи с их низкой токсичностью, биосовместимостью, а также возможностью дальнейшей функционализации силикатной оболочки. Полученные наночастицы могут служить биомаркерами для различных биомишеней - антител и антигенов, ДНК, раковых клеток и т.д. Для применения полученных частиц в качестве люминесцентных сенсоров на катионы металлов необходимым условием является функционализация их поверхности хелатными фрагментами для эффективного связывания катионов. Одним из главных преимуществ заключения люминофоров в силикатную оболочку является существенное повышение коллоидной и химической стабильности люминесцирующего материала и концентрирование большого количества флуоресцирующих молекул в одной частице. Большой потенциал для функционализации поверхности силикатных наночастиц открывает широко распространившиеся в последнее десятилетие подходы клик-химии. Одна из наиболее используемых клик-реакций — азид-алкиновое циклоприсоединение, приводящее к образованию триазолов. Реакция катализируется солями одновалентной меди. Благодаря этой реакции возможно легкое присоединение необходимых молекулярных блоков к силикатной платформе. Осуществлен синтез новых триалкоксисиланов с хелатными фрагментами, способными связывать катионы переходных металлов. Разработаны оптимальные методы ковалентной функционализации люминесцентных наночастиц полученными триалкоксисиланами. Иммунизация полученных триалкоксисиланов была подтверждена методами ИК спектроскопии и динамического светорассеяния. Исследованы люминесцентные свойства наночастиц в присутствии катионов металлов.



а) Схема получения модификаторов; б) Микрофотография силикатных наночастиц, полученная прерывисто-контактной атомно-силовой микроскопией; в) Эмиссионные спектры водного раствора силикатных наночастиц, содержащих комплекс Tb-TCAS в присутствии ионов металлов.

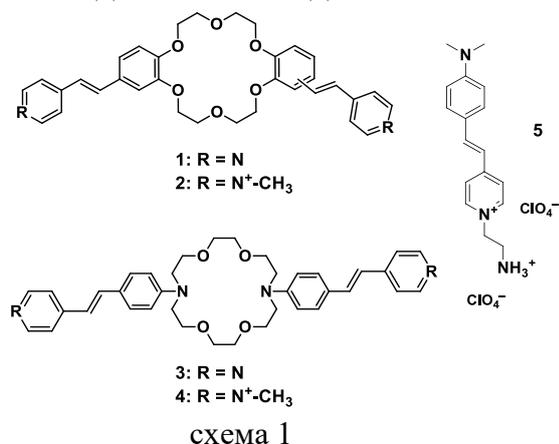
Благодарим за финансовую поддержку грант РФФИ № 14-03-31235.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ БИССТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ¹

А.Ю. Лебедева, С.В. Ткаченко, Е.Ю. Черникова, О.А. Федорова
ИНЭОС РАН, Москва, ул. Вавилова, 28

Стириловые красители являются важным, наиболее изученным и широко используемым классом органических фоточувствительных молекул. Данные соединения находят разнообразное применение в качестве хемосенсоров, лазерных красителей, индикаторов, их используют в органических электролюминесцентных устройствах и оптических носителях информации. В рамках данной работы были синтезированы стириловые красители **1-5**, а также получены и изучены 3 типа их супрамолекулярных комплексов (схема 1).

I. Одной из важных областей применения стириловых красителей является их использование в качестве флуоресцентных маркеров для окрашивания биомолекул. Положительно заряженные гетероароматические фрагменты в красителях могут обеспечивать координацию с ДНК. Для оценки связывания красителей **2** и **4** с двухцепочечной ДНК тимуса теленка нами было проведено исследование методом оптической спектроскопии.



II. Молекулы-контейнеры (циклодекстрины (CD), кукурбитурилы (CB)) привлекают внимание исследователей с целью разработки средств направленной доставки лекарственных препаратов. В связи с этим изучение закономерностей комплексообразования органических молекул с CD и CB является весьма актуальным. Благодаря наличию как нейтральных, так и положительно заряженных хромофорных фрагментов бисстириловые красители

1-4 способны взаимодействовать с циклодекстринами либо кукурбитурилами соответственно с образованием комплексов включения. В работе исследованы условия образования и разрушения комплексов **1-4** с CD и CB.

III. Благодаря наличию в структуре моностирилового красителя **5** и бисстириловых красителей **1** и **2** функциональных групп (алкиламмонийный остаток и краун-эфир, соответственно), способных взаимодействовать друг с другом за счет образования водородных связей, данные красители в растворе способны самопроизвольно формировать супрамолекулярные ансамбли. В данной работе изучен процесс комплексообразования красителей, а так же реализация фотоиндуцированного переноса энергии в данных ансамблях.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-03-32038 мол_a

АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ И СУЛЬФИДОВ ОЛОВА И СУРЬМЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ ПЕРОКСИДНЫХ ПРЕКУРСОРОВ

А.А. Михайлов, А.Г. Медведев, Д.А. Гришанов, В.М. Новоторцев,
Т.А. Трипольская, П.В. Приходченко

ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

Разработанный нами "пероксидный" метод получения тонких пленок на основе оксидов и сульфидов олова и сурьмы позволяет получать композиты, в которых наночастицы соответствующих оксидов или сульфидов образуют сплошное покрытие на поверхности частиц оксида графена. В основе формирования тонкого равномерного покрытия лежат процессы взаимодействия образующихся из стабилизированного золя пероксосоединений соответствующих элементов наночастиц с поверхностью подложки. [1] Термическая обработка полученного материала в вакууме приводит к кристаллизации неорганического покрытия и восстановлению оксида графена. Полученные в данной работе композиционные материалы на основе оксида графена и пероксосоединений Sn и Sb были протестированы в качестве анодных материалов в составе литий- и натрий-ионных аккумуляторов [2-6]. Материалы обладают хорошими скоростными характеристиками и высокими значениями удельной электрохимической емкости. Например, анодный материал «Sb₂S₃-rGO» в ходе циклирования в натрий-ионном аккумуляторе показал высокие значения удельной емкостью (до 730 мАч/г при токе разряда 50 мА/г) [5], хорошую стабильность при циклировании (коэффициент обратимости емкости более 95% после первых 50 циклов), а также отличные скоростные характеристики: при увеличении тока разряда в 60 раз (3000 мА/г) значение разрядной емкости указанного материала составляет более 70% доступной при низких скоростях разряда (50 мА/г). Хорошие электрохимические характеристики данных материалов обусловлены особенностями состава и морфологии неорганического покрытия на углеродной подложке. Восстановленный оксид графена выполняет роль подложки, обладающей высокой механической прочностью, удельной поверхностью, электрической и ионной проводимостью, а наночастицы соединений непереходных элементов образуют тонкие пленки с хорошей адаптивностью к изменениям объема в ходе циклов заряда/разряда и высокой удельной электрохимической емкостью.

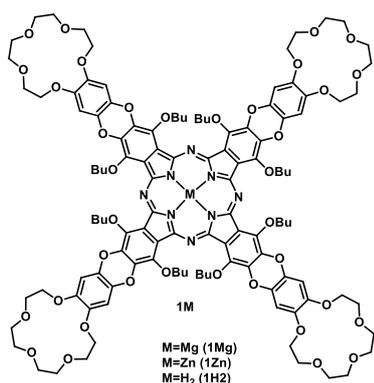
¹ Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (14-29-04074 офи_м), Совета по грантам президента Российской Федерации (МК-5847.2014.3, СП-995.2015.1).

ДИЗАЙН НОВЫХ НЕПЕРИФЕРИЙНО-ЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ С ВОЗМОЖНОСТЬЮ ОБРАТИМОГО ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ ДИАПАЗОНА ПОГЛОЩЕНИЯ

Е.А. Сафонова,^a А.Г. Мартынов,^a С.Е. Нефёдов,^b Г.А. Киракосян^{a,b}
Ю.Г. Горбунова,^{a,b} А.Ю. Цивадзе^{a,b}

^aИФХЭ РАН, Ленинский пр-т, д. 31, корп.4, Москва, 119071, Россия

^bИОНХ РАН, Ленинский пр-т, д. 31, Москва, 119991, Россия



Синтез и исследование непериферийно-замещенных фталоцианинов для их применения в медицине, солнечной энергетике, создания фоторефрактивных и нелинейно-оптических материалов является важной задачей. С другой стороны введение краун-эфирных фрагментов в молекулу фталоцианина позволяет управлять агрегацией молекул. Ранее нами было показано, что введение в молекулу фталоцианина фрагмента оксантрена дает возможность расширить диапазон поглощения, а также позволяет дополни-

тельно управлять агрегацией¹.

В данной работе осуществлен дизайн нового фталоцианина **1H₂**, и его комплексов магния (**1Mg**) и цинка (**1Zn**), которые были синтезированы темплатным методом из соответствующего фталонитрила. Структура комплексов была установлена с помощью РСА. Свободный фталоцианин **1H₂** был получен деме-таллированием **1Mg**. Действительно, оказалось, что максимум поглощения всех полученных соединений сдвинут в ближнюю ИК область по сравнению с обычными краун-фталоцианинами. Кроме того, титрованием растворов данных веществ CF₃COOH было показано, что при этом происходит протонирование всех полученных соединений по мезо атомам азота фталоцианинового кольца со сдвигом поглощения вплоть до 1000 нм. Также все полученные соединения обладают флуоресценцией с достаточно высокими квантовыми выходами (до 38%). В присутствии солей калия фталоцианины **1M** образуются кофациальные димеры, обладающие гипсохромным сдвигом по отношению к исходным соединениям.

Таким образом, были получены соединения с возможностью обратимого варьирования максимума поглощения света в диапазоне более 400 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 14-13-01373) и РФФИ (грант 14-03-31639 мол_а).

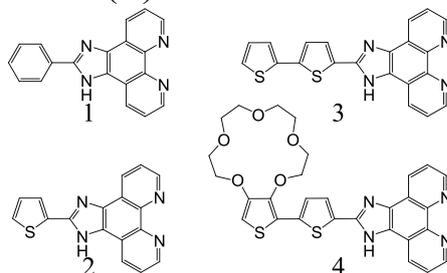
1. Safonova, E. a. et al. Dalton Trans. **44**, 1366–1378 (2015).

НОВЫЕ ТИОФЕНСОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ИМИДАЗОФЕНАНТРОЛИНА – СИНТЕЗ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ

Ю.А. Сотникова, С.Д. Токарев, Е.В. Луковская, Е.В. Пахова, А.А. Бобылева,
О.А. Федорова, А.В. Анисимов

Химический факультет, МГУ имени М.В. Ломоносова

С выходами 40-90% синтезированы тиофен-содержащие производные имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина **2-4** и фенил-замещенное **1** конденсацией соответствующих альдегидов и фенантролин-5,6-диона в присутствии ацетата аммония, получены их спектры флуоресценции и УФ и изучено комплексообразование лигандов **1-4** с катионом Ca(II).



Соединения **1-3** имеют два координационных центра: атомы азота имидазола и фенантролина, способные координировать ионы тяжёлых металлов. Введение краун-эфира в состав производного **4** приводит к появлению дополнительного места связывания катионов щелочных и щелочноземельных металлов. Олиго-тиофеновая цепочка обеспечивает сопряжение в системе и способствует улучшению электрохимических характеристик. При добавлении перхлората кальция к раствору соединения **4** в CH₃CN наблюдается сначала батохромный, а затем – гипсохромный сдвиг. Для определения констант устойчивости комплексов лигандов **1-4** с катионом Ca²⁺ использовался метод спектрофотометрического титрования. Константы устойчивости комплексов и их расчётные спектры поглощения определяли с помощью программы SpecFit32. Установлено, что для лиганда **4** сначала происходит координация катиона кальция по фенантролиновому фрагменту лиганда с образованием комплекса M:L состава 1:2 (log K = 10.22 ± 0,18), по мере увеличения концентрации металла в растворе образуется комплекс состава 1:1 (log K = 5.06 ± 0,09) и далее происходит координация по краун-эфирному фрагменту и образуется комплекс состава 2:1 (log K = 7.82 ± 0,17). Для лигандов **1-3** соответствующие величины составили 11.13 ± 0.19, 11.09 ± 0.25, 11.34 ± 0.22 (M:L=1:2) и 5.45 ± 0.14, 5.65 ± 0.13, 5.83 ± 0.10 (M:L=1:1).

Методом ЦВА определены потенциалы восстановления и окисления лигандов **1-4** значения, а также рассчитаны E_{ВЗМО} и E_{НСМО}¹.

¹ Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-03-93105

ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ Li В ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ

Н.А. Шокурова^а, С.В. Демин^б, Л.И. Демина^б, В.И. Жилов^а, А.Ю. Цивадзе^а

^а) ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

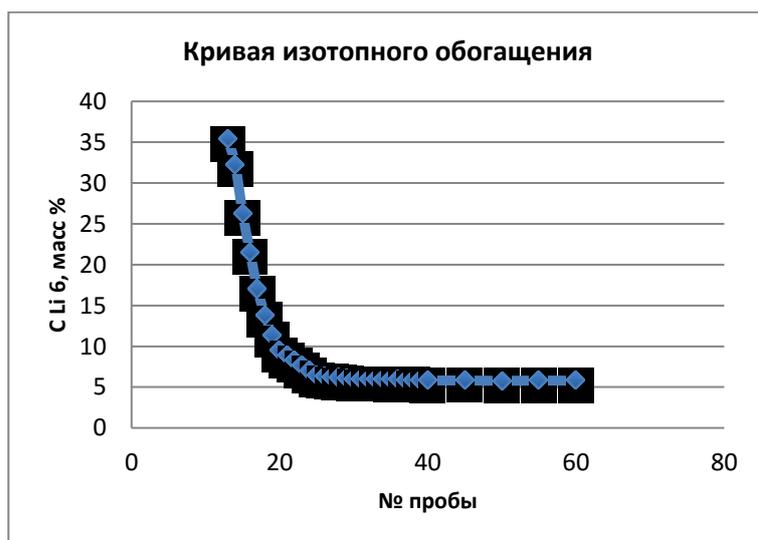
^б) ИОНХ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, 31

e-mail: kennymint@gmail.com

Для разработки процесса разделения изотопов лития нами были изучены экстракционные свойства химической системы хлороформ-вода, краун-эфир – бензо-15-краун-5, соль лития – иодид.

На первом этапе было проведено изучение экстракционных характеристик химической системы для разделения изотопов лития: выбор растворителя и краун-эфира, а также аниона экстрагируемой соли, получение изотерм экстракции как в присутствии краун-эфира, так и без него (холостая экстракция). В результате была выбрана химическая система для разделения изотопов лития, а именно: краун-эфир – бензо-15-краун-5, растворитель – хлороформ, соль лития – иодид. Также на первом этапе были выбраны концентрационные параметры проведения процесса разделения изотопов.

На втором этапе работы с целью умножения однократного эффекта был осуществлен экстракционно-хроматографический процесс и определен коэффициент разделения изотопов лития в выбранной химической системе. Умножение однократного эффекта проводили в режиме прямого фронтального анализа. В результате были получены необходимые данные для составления схемы реального технологического процесса разделения.



На третьем этапе была разработана технологическая схема процесса разделения и определены ее основные параметры.

В результате эксперимента по умножению изотопного эффекта в пробах было получено обогащение по ⁶Li примерно в 6 раз: с 6% до 35%.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-13-01286)

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

EQUILIBRATION BETWEEN ELECTRONIC STATES AND REVERSIBLE ELECTRONIC ENERGY TRANSFER IN BICHROMOPHORIC COMPOUNDS

S. A. Denisov, N. D. McClenaghan, G. Jonusauskas

Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine, Institut des Sciences Moléculaires, Bordeaux University, 351 cours de la Libération, 33405 Talence France; gediminas.jonusauskas@u-bordeaux.fr

The efficient use of energy following light absorption is of extreme importance in natural photosynthetic assemblies as well as in artificial systems. Small supramolecular systems have been used successfully to absorb light energy and transfer it to a specific site, while reversible energy transfer processes in polypyridine complexes with transition metals have been reported to temporarily stock energy and prolong excited-state lifetimes.

Strategies to increase the luminescence lifetimes and quantum yields have reposed on disfavoring thermally-activated loss by increasing the energy gap between states on lowering emissive 3MLCT levels, as a result of incorporating highly electron poor terpyridine-like ligands and/or increasing steric rigidity of complexes in excited states. Additionally, coupling with an organic auxiliary with matched lowest triplet state energy led to a spectacular increasing of the metal complex centered luminescence lifetime and quantum yield.

Here we report the unique excited-state equilibration between three different excited states in a structurally simple bichromophoric Copper(I)-phenanthroline complex coupled through a short spacer with an auxiliary anthracene chromophore acting as an energy reservoir [1] (Figure 1) as well as unprecedented increasing of luminescence lifetimes in Ruthenium(II) complexes based on tridentate polypyridine ligands linked to anthracene chromophore [2] and emissive cyclometallated Iridium(III) centre connected to pyrene [3].

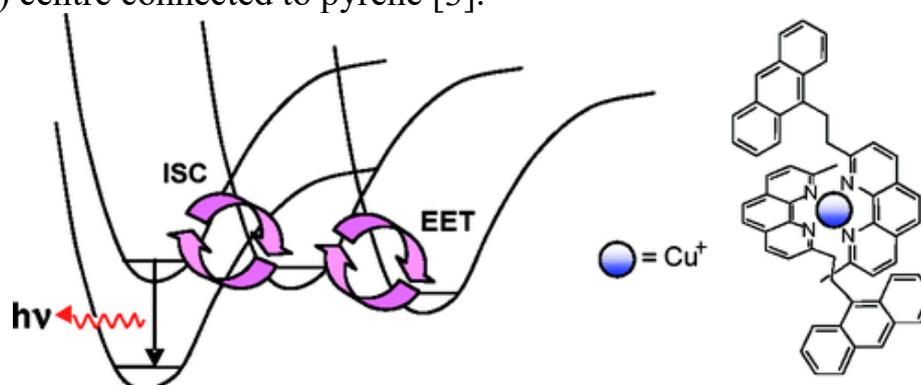


Figure 1. Equilibration between excited states in Cu(I)-phenanthroline – anthracene system.

1. Leydet Y. et al. *Journal of the American Chemical Society*, **129**, 8688 (2007).
2. Ragazzon G. et al. *Chemical Communications*, **49**, 9110 (2013).
2. Denisov S. A. et al. *Inorganic Chemistry*, **53**, 2677 (2014).

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ОКТА-[(4'-БЕНЗО-15-КРАУН-5)ОКСИ]ФТАЛОЦИАНИНАТА МАГНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ, ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И ДРУГИХ КОМПОНЕНТОВ: АНАЛИЗ СПЕКТРАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ.

Н.Ф. Гольдшлегер¹, А.С. Лобач¹, А.А. Ширяев², В.Ю. Гак¹,
И.П. Калашникова^{2,3}, В.Е. Баулин^{2,3}, А.Ю. Цивадзе²

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

³ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
физиологически активных соединений РАН, Черноголовка

Изучено поведение окта-[(4'-бензо-15-краун-5)-окси]фталоцианината магния ($Mgcr_8Pc$) в водных растворах полиэлектролитов (ПЭ) и их смесях с анионными поверхностно-активными, в том числе природными, веществами (ПАВ) - додецилсульфатом натрия (ДСН) и биосовместимым дезоксихолатом натрия (ДХН). Найдено, что частичная и полная мономеризация $Mgcr_8Pc$ достигается в присутствии анионного полистиролсульфоната натрия или его смеси с ДХН в присутствии NaCl, соответственно. Впервые показано формирование супрамолекулярного гидрогеля на основе малых молекул –ДХН и аминокислот, содержащего в качестве активного компонента $Mgcr_8Pc$ (рис.). В системе $Mgcr_8Pc$ /ДХН/лизин гидрохлорид ($lys \times HCl$) процесс гелеобразования термообратим. Раствор и гель отличаются концентрацией мономера $Mgcr_8Pc$. Во всех случаях существование $Mgcr_8Pc$ в виде мицелло-связанного мономера подтверждается ростом интенсивности эмиссии, поскольку агрегаты и Н-димеры фталоцианина не флуоресцируют.

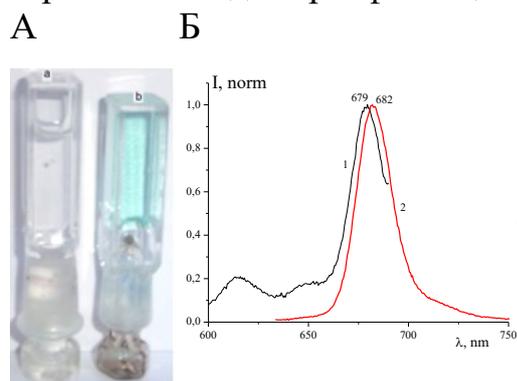


Рис. А. Вязкий подвижный раствор ДХН/ $lys \times HCl$ (а) и гидрогель $Mgcr_8Pc$ /ДХН/ $lys \times HCl$ (в).
Б. Нормализованные спектры возбуждения и эмиссии гидрогеля $Mgcr_8Pc$ /ДХН/ $lys \times HCl$ при $\lambda_{исп} = 704$ (1) и $\lambda_{возб} = 614$ нм (2), соответственно.

Синергизм различных нековалентных взаимодействий обеспечивает высокую селективность образования мицелло-связанного мономера $Mgcr_8Pc$ в присутствии ряда анионных ПАВ или смесях анионный ПАВ/анионный ПЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №15-03-03100)

ПРОИЗВОДНЫЕ *p*-ТРЕТ-БУТИЛ(ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНА, СОДЕРЖАЩИЕ 1,3-БУТАДИИНОВЫЕ И АЗИДНЫЕ ФРАГМЕНТЫ: СИНТЕЗ И КЛИК-РЕАКЦИИ

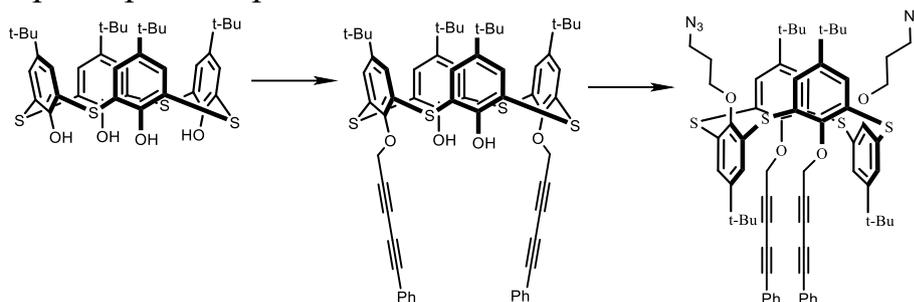
А.М. Валяхметова^а, В.А. Бурилов^а, И.С. Антипин^{а,б}, С.Е. Соловьева^{а,б}

^аФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18

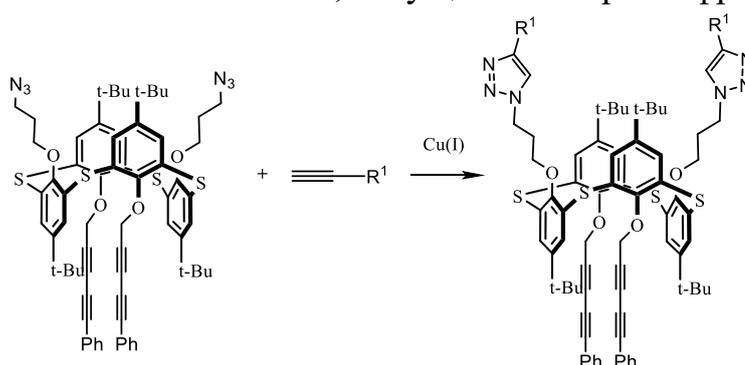
^бИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, 420088, г. Казань, ул. Арбузова, д. 80

Производные (тия)каликс[4]арена широко применяются в связывании и распознавании различных молекул. Их конъюгация с 1,3-диинами позволит получать функциональные материалы с интересными оптическими и рецепторными свойствами за счет полимеризации диацетиленовых фрагментов.

В рамках данной работы были получены новые прекурсоры (тия)каликс[4]арена, содержащие 1,3-бутадииновые и азидные фрагменты, которые могут служить перспективной платформой в синтезе полимеризуемых супрамолекулярных рецепторов.



Полученные соединения в дальнейшем были вовлечены в клик-реакции с некоторыми терминальными алкинами, несущими полярные фрагменты.



Благодарим за финансовую поддержку грант РФФ № 14-13-01151.

МНОГОМАСШТАБНЫЕ ПРОЦЕССЫ СОРБЦИИ ДИКАТИОНОВ СТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С N-АММОНИОАЛКИЛЬНЫМ ЗАМЕСТИТЕЛЕМ РАЗЛИЧНОЙ ДЛИНЫ ИЗ ГАЗОВОЙ ИЛИ ЖИДКОЙ ФАЗЫ В МАССИВЫ МИКРО- И НАНОЧАСТИЦ РАЗНОЙ СТЕПЕНИ УПОРЯДОЧЕННОСТИ

Е.Ю. Грушникова, П. В. Лебедев-Степанов, Н.А. Лобова, А.О. Белушенко, Н.Н. Шевченко, А. Ю. Меньшикова, С. П. Громов

ЦФ РАН, E-mail: liza.grushnikova@gmail.com

Исследованы изотермы многослойной сорбции стироловых красителей (СК) пиридинового ряда (дикатионов) с центрами связывания (СООН) на поверхности полистирольных коллоидных частиц в водном растворе в зависимости от длины N-аммониоалкильного заместителя СК и диаметра частиц. В качестве сорбента применялись частицы сополимера П(Ст-МАК) двух типов: 1) диаметр - 240 нм, концентрация поверхностных групп [СООН]=2.52 мкмоль/м², дзета-потенциал - 60.7 мВ. 2) диаметр - 290 нм, концентрация поверхностных групп [СООН]=2.71 мкмоль/м², дзета-потенциал -62.5 мВ. В поверхностном слое частиц локализованы полимерные цепи, обогащенные звеньями метакриловой кислоты, то есть карбоксильные группы расположены как вдоль полимерной цепи, так и на ее конце. Изотермы сорбции свидетельствуют о полимолекулярной сорбции красителя. При этом порог концентрации – асимптотическое максимальное значение - зависит от длины N-аммониоалкильного заместителя СК.

Существующие модели многослойной сорбции, восходящие к теории Брунауэра-Эммета-Теллера, не учитывающие эффекты сдвига термодинамического равновесия между раствором и твердой фазой СК во внешнем электрическом поле, создаваемом вблизи поверхности заряженной частицы, и не могут дать искомой изотермы.

Для описания эксперимента предложена новая модель сорбции [1], учитывающая как ионно-обменный механизм сорбции (замещения ионов Н⁺ на дикатионы СК), так и фазовый переход СК в ионный конденсат, происходящий при концентрировании диффузного слоя ионов вблизи электрически заряженной поверхности частиц, если концентрация раствора красителя достаточно велика.

[1] П.В. Лебедев-Степанов, Н.А. Лобова, А.И. Ведерников, А.О. Белушенко, Н. Н. Шевченко, Е.Ю. Грушникова, А.В. Кошкин, М.В. Алфимов, С.П. Громов. Процессы сорбции дикатионов стироловых красителей с N-аммониоалкильным заместителем различной длины на поверхности полистирольных субмикрочастиц. Российские нанотехнологии, № 9-10, 2015.

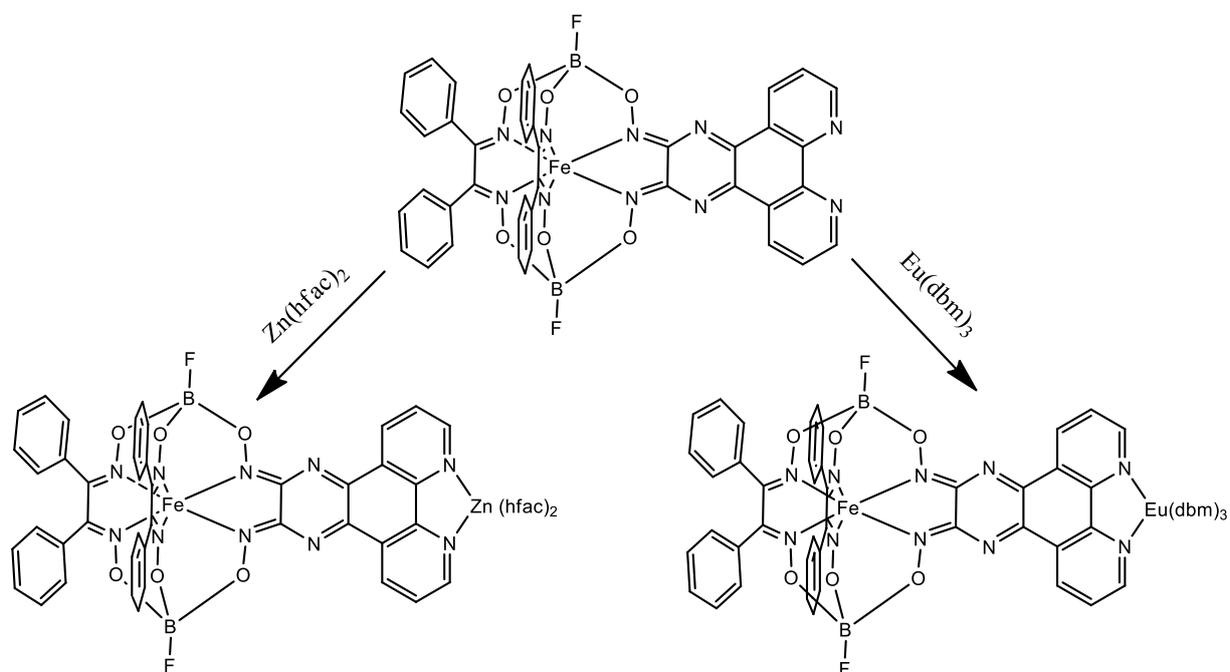
ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПРИМЕРЕ ТРИС-ДИОКСИМАТНЫХ КЛАТРОХЕЛАТОВ ЖЕЛЕЗА (II)

Ельцов И.В.¹, А.Б. Бурдуков,² М.А. Вершинин²

¹Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск

²ФГБУН ИНХ СО РАН, г. Новосибирск

В координационной химии одним из основных методов определения состава и строения синтезированных комплексов является рентгеноструктурный анализ. Однако использование данного метода в ряде случаев оказывается затруднительным. Настоящая работа демонстрирует альтернативный метод идентификации синтезированных соединений, основанный на использовании гетероядерной спектроскопии ЯМР. В рамках настоящего доклада рассматриваются примеры анализа состава и строения гетерометаллических координационных соединений, производных диамагнитного клатрохелата $\text{FeBd}_2\text{GmCl}_2(\text{BF})_2$ (Bd и GmCl_2 – анионы бензилдиоксима и дихлордиоксима), диамагнитного $\text{Zn}(\text{hfac})_2$ (hfac – анион гексафторацетилацетона) и парамагнитного $\text{Eu}(\text{dbm})_3$ (dbm – анион дибензоилметана). Для анализа комплексов использовались методики как одномерной (^1H , ^{13}C , $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$, ^{13}C -JMOD), так и двумерной (COSY, HSQC, HMBC) спектроскопии.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 12-03-00702)

EXPERIMENTAL VERIFICATION OF COMPETITION BETWEEN ENERGY TRANSFER AND PHOTOINDUCED CHARGE SEPARATION FOR PORPHYRIN TRIADS IN VARIOUS CONDITIONS

E.I. Zenkevich^a, C. von Borczyskowski^b

^aNational Technical University of Belarus, 220013 Minsk, Belarus

^bChemnitz University of Technology, D-09107 Chemnitz, Germany

The research has been concentrated on the studies of the spectral properties as well as the dynamics and mechanisms of non-radiative relaxation in porphyrin triads of various composition and structure as a function of redox and photophysical properties of interacting subunits in solvents of various polarity and temperature (77-295 K), using static, time-resolved picosecond fluorescent (experimental response $\Delta_{1/2} \approx 30$ ps) and femtosecond pump-probe ($\Delta_{1/2} \approx 200$ fs) set-ups. The main idea of the talk is devoted to the concrete description of basic experimental and theoretical methods and approaches being used for the detailed discrimination between energy and photoinduced charge transfer realized after excitation of multicomponent porphyrin moieties. For the complexes under study, the strong quenching of the ZnOEP dimer fluorescence depends on the polarity and temperature and is governed by competing energy migration and sequential electron transfer processes to the extra-ligand (~ 0.9 ps). In porphyrin triads containing pentafluorinated extra-ligands the photoinduced electron transfer (PET) takes place within ~ 700 fs and remains still efficient in rigid solutions at 77-120 K. In the case of covalently linked electron acceptors on the non-porphyrin nature (quinone, pyromellitimide, nitrogroup), it was shown that the strong S_1 -state decay shortening (fluorescence quenching) of the dimer is due to energy and sequential electron transfer (ET) processes to the extra-ligand (~ 0.9 - 1.7 ps), which are faster than a slower ET (34-135 ps) from the dimer to covalently linked *A* in toluene at 295 K. The extra-ligand S_1 -state decay ($\tau_S=940$ - 2670 ps) is governed by competing processes: a bridge (dimer) mediated long-range ($r_{DA}=18$ - 24 Å) superexchange ET to an acceptor, and photoinduced hole transfer from the excited extra-ligand to the dimer followed by possible superexchange ET steps to low-lying CT states of the triads. The subsequent ET steps dimer \rightarrow monomer $\rightarrow A$ taking place in the triads, mimic the sequence of primary electron transfer reactions in photosynthetic reaction centers *in vivo*. It is expected that continued work with these systems will be governed to the further search for novel building blocks where the nature of tunable porphyrin moieties and appended coordination carriers (including semiconductor nanoparticles) will be appropriately adjusted and studied with respect to possible applications.

Financial support from DFG Priority Unit FOR 877 and Grant of BPSR "Convergence 3.2.08" is gratefully acknowledged.

INTERACTION OF MULTIPORPHYRIN COMPLEXES AND NANOCOMPOSITES “QUANTUM DOT-PORPHYRIN” WITH MOLECULAR OXYGEN: MECHANISMS, ROLE OF STRUCTURE AND NON-LINEAR EFFECTS

E.I. Zenkevich^a, E.I. Sagun^b

^a*National Technical University of Belarus, 220013 Minsk, Belarus*

^b*B.I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Science of Belarus, 220072 Minsk, Belarus*

Recent developments in the photodynamic therapy of cancer with participation of tetrapyrrole compounds as photosensitizers evidently have shown the principal role of their triplet state in the formation of singlet oxygen (1O_2). In some cases structural parameters of photosensitizers as well as their fixation on the surface of heterogeneous carrier may change drastically their efficiency of singlet oxygen generation. Here, we would like to discuss some specific questions what should be taken into account upon development and screening novel types of photosensitizers based on tetrapyrrole compounds. This will be done upon analysis of the dynamics and mechanisms of the triplet state deactivation for the objects of three types: i) mesophenyl substituted octaarylporphyrins (free bases, Zn- and Pd-complexes, their chemical dimers); ii) porphyrin triads and pentads; iii) nanocomposites based on semiconductor CdSe/ZnS quantum dots (QD) surfacely passivated by tetra-meso-pyridyl substituted porphyrins. The main results were obtained using laser nano- ($\lambda_{ex}=532$ nm, $\Delta t_{1/2} \approx 25$ ns) and picosecond ($\lambda_{ex}=353$ nm, $\Delta t_{1/2} \approx 5$ ps) pump-probe and fluorescence/phosphorescence technique at 77-295 K. At 295 K in degassed solutions, mono- and di-mesophenyl substitution in OEP's or the formation of OEP chemical dimers with the phenyl spacer lead to the strong shortening of T_1 states decays without significant influence on S_0 and S_1 states. This quenching is followed by the strong decrease of 1O_2 generation efficiency. We have shown for the first time that these effects are connected with torsional librations of the phenyl ring around a single C-C bond in sterically encumbered octaarylporphyrins leading to non-planar dynamic distorted conformations realized in excited T_1 states namely. In self-assembled porphyrin triads and pentads, the Zn-porphyrin dimer plays a screening role limiting the access of oxygen molecule to the excited extra-ligand thus leading to a noticeable decrease of the rate constant of triplet state quenching by molecular oxygen. But the efficiency of 1O_2 generation by triads ($\gamma_{\Delta}=0.80$) and pentads ($\gamma_{\Delta}=0.70$) are high and comparable with those known for free bases. For “CdSe/ZnS-QD-porphyrin” nanocomposites, it was quantitatively proven for the first time that namely FRET process QD \rightarrow porphyrin is a reason of singlet oxygen generation by nanocomposites. Efficiencies of 1O_2 generation are essentially higher with respect to those obtained for alone QDs. The non-linear decrease of 1O_2 generation efficiency on the laser pulse energy is caused by non-radiative intraband Auger processes, realized in QD counterpart.

STRUCTURE AND QUANTUM CHEMICAL STUDY OF Cu DERIVATIVE OF A CROWN FUSED PORPHYRIN

V.E. Kotsuba, N.M. Kolyadina, V.N. Khrustalev, V.V. Davydov

*Peoples' Friendship University of Russia, 117198 Ordzhonikidze str. 3, Moscow
email: vasilyk@yandex.ru*

Porphyrins and crown ethers are both remarkable in the sense that their chemistry, in particular applied, is in fact essentially the chemistry of their metal complexes. Molecules that combine tetrapyrrolic and crown ether macrocycles present considerable interest due to the possibility to fine-tune the selectivity of such molecules for alkaline, alkaline earth and transition metals and the potential of thus obtained multinuclear complexes to serve as efficient catalysts in oxidation-reduction processes and in energy transformation materials. Many of such applications take advantage of phase boundary reactions. We had earlier accomplished the synthesis of a crown fused tetraphenylporphyrin and studied its complexation with d-metals in solutions. Recently we were able to obtain a single crystal of its Cu derivative and perform an X-ray structure analysis. The structure is presented in Fig.1a:

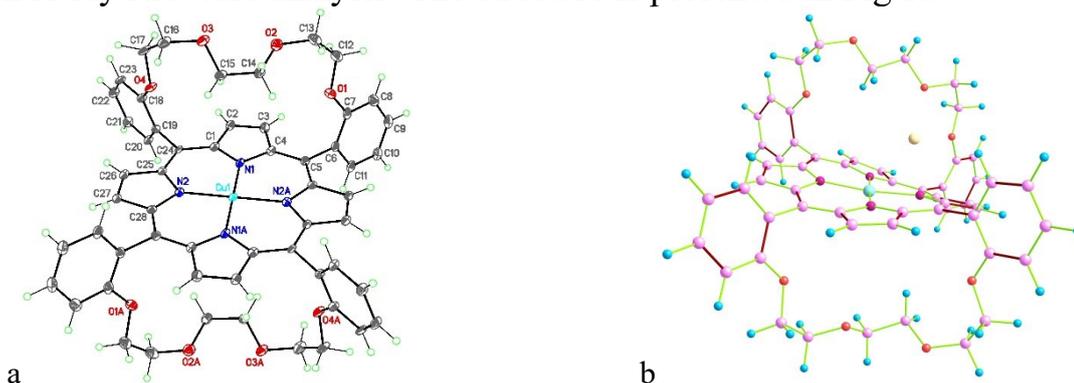


Fig.1 a: Structure of Cu derivative of the studied crown fused porphyrin according to X-ray
b: Optimized geometry of a binuclear complex of the Cu-crown-porphyrin and Ca^{2+} .

The central square formed by the four nitrogen atoms has an area of about 7.68 \AA^2 and the approximate volume of the crown ether voids is 105.3 \AA^3 each. The coordination environment of copper is square planar. The detailed X-ray data are being prepared for publication. We performed quantum chemistry calculations (Priroda 14 software, DFT theory, PBE functional, internal L1 basis, scalar-relativistic four-component method) using coordinates from the X-ray study as initial geometry to simulate the formation of binuclear complexes – with alkaline and alkaline earth metals. The studies have demonstrated that these cations undergo coordination at the crown ether site. An example is given in Fig.1b, the distances between Ca and the two closest O atoms are 2.32 and 2.45 Å , which is quite typical for crown ether Ca complexes. Currently we are performing calculations at a more advanced theory level (RI-MP2) and with account to solvation.

Our research was conducted in accordance with PFUR research project plans, № 021224-1-174.

(DIBENZO)DIAZA-14-CROWN-4-ETHERS WITH PYRIDINE AND PIPERIDONE FRAGMENTS

N.M. Kolyadina¹, V.E. Kotsuba¹, T.H. Hieu², D.K. Talibova¹,
L.T. Ahn³, G.M. Drogova¹, A.T. Soldatenkov¹

¹Peoples' Friendship University of Russia, 117198 Ordzhonikidze str. 3, Moscow

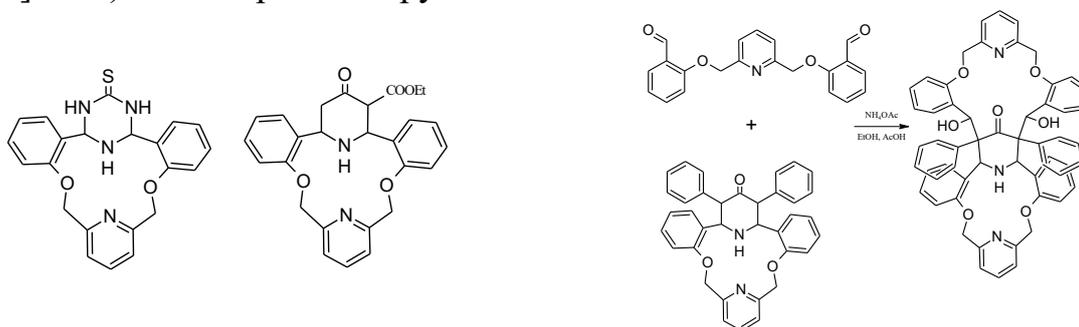
²Vietnam national University, Hanoi

³Institute of Chemistry, Vietnam Academy of Science and Technology,
136, Hanoi, Vietnam

email: vasilyk@yandex.ru

It was demonstrated that some synthesized by our group bis(benzo)aza-14-crown-4-ethers bearing 4-arylpyridine fragments as substituents in the macrocycle, exhibit moderate cytotoxic activity on several human cancer cell lines [1]. Utilizing 2,2'-[pyridine-2,6-diyl(methanediylloxy)]dibenzaldehyde as a podand in a domino multicomponent condensation affords good yields of diazacrown ethers with piperidine (perhydrotriazine) and pyridine subunits.

The formation of a ditopic azacrown-ether occurs at ambient temperature under the same conditions. The identity of the compound was confirmed by LCMS ($[M+1]=886$) and IR spectroscopy.



The ensemble of the heteroatoms unambiguously increases the potential of selective and strong complexation of the above macromolecules with rare earth and noble metal ions. These compounds also present interest for biological screening as they include amino acid moieties in the form of esters.

Our research was conducted in accordance with PFUR research project plans, № 021224-1-174

Literature:

1. Le Tuan Anh, T. H. Hieu et al. Mendeleev Com., **25**, 224 (2015).

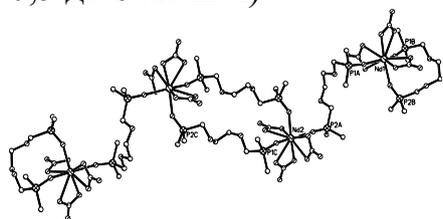
БИС(ДИФЕНИЛФОСФОРИЛМЕТИЛОВЫЕ) ЭФИРЫ ОЛИГОЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ: ЭКСТРАКЦИОННЫЕ, ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА

Е.С. Криворотько¹, Е.Н. Пятова¹, И.С. Иванова¹, С.В. Демин², В.Е. Баулин¹,
А.Ю. Цивадзе¹

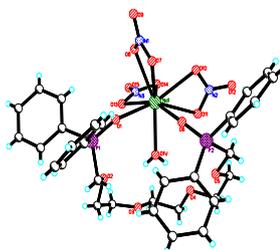
¹ИФХЭ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, 31.

²ИОНХ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, 31.

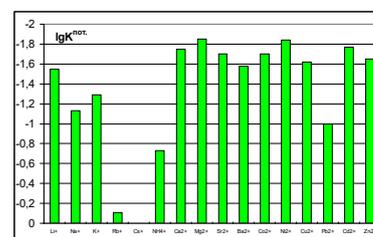
С целью поиска эффективных экстрагентов для РЗЭ изучена экстракция бис(дифенилфосфорилметилового) эфиров олигоэтиленгликолей $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2 - \text{L}^n$ ($n=1-3$). в системе 1,1,7-тригидродекафторгептанол – вода с варьированием концентрации HNO_3 (от 0,5 до 6 моль/л).



Структура $[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_6\text{L}^1_3]$



Структура $[\text{NdL}^3\text{H}_2\text{O}(\text{NO}_3)_3]$



Потенциометрическая селективность для L³

Установлено, что для L^{1-3} значения коэффициента распределения (K_d) плавно возрастают с увеличением порядкового номера элемента и ростом концентрации HNO_3 . С увеличением этиленгликолевой цепочки поданда наблюдается тенденция снижения K_d для всех РЗЭ. Можно отметить локальные максимумы K_d у подандов с нечетным числом эфирных атомов кислорода (max для L^2). Проведены ионоселективные исследования $\text{L}^{1,3}$ в качестве активных компонентов ПВХ мембран ИСЭ. Выявлена селективность L^3 к катионам цезия (линейный диапазон $5 \cdot 10^{-5}$ - 10^{-1} М, $S=47$ мВ), L^1 потенциометрической селективностью не обладает. Описан синтез комплексных соединений Nd и Er с L^{1-3} . Данные РСА $[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_6\text{L}^1_3]$, $[\text{NdL}^3\text{H}_2\text{O}(\text{NO}_3)_3]$ и спектральных исследований показали, что эфирные атомы кислорода в комплексобразовании не участвуют. Сделан вывод о том, что комплекс $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{L}^3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ имеет строение аналогичное хелатному комплексу $[\text{NdL}^3\text{H}_2\text{O}(\text{NO}_3)_3]$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 14-03-00209 и программы ОХНМ РАН «Новые подходы к повышению коррозионной и радиационной стойкости материалов, радиоэкологической безопасности» (ОХНМ 8.3)

УЛЬТРАТОНКИЕ ПЛЕНКИ КРАУН-ЗАМЕЩЕННОГО ГЕМИЦИАНИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ Hg^{2+} И Ag^+

А.А. Курочкин, А.В. Шокуров, Е.В. Лидер, С.Л. Селектор, В.В. Арсланов

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

Гемицианиновые красители привлекают особое внимание исследователей благодаря своим спектральным характеристикам, а также возможности придания таким соединениям самых разнообразных свойств за счет химической модификации по концевым группам. В данной работе, гемицианиновый краситель (далее Mol C) был функционализирован дитио-аза-краун-эфирной группой, способной селективно связывать катионы ртути и серебра, и алкильным

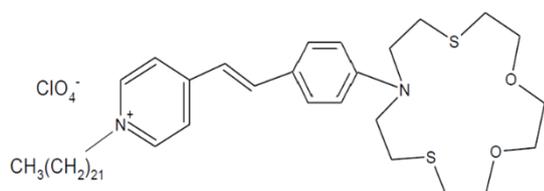


Рис. 1. Структура Mol C.

"хвостом", придающим молекуле дифильность (Рис. 1). На основании результатов спектрофотометрического и флуориметрического титрования растворов исследуемого соединения растворами перхлоратов ртути и серебра выявлены положения полос поглощения и испускания комплексов Mol C с катионами Hg^{2+} и Ag^+ . Исследование монослоев Mol C на поверхности водных субфаз с различной концентрацией ионов ртути методами оптоволоконной спектроскопии поглощения и флуоресценции показало, что хромоионофор образует комплексы с Hg^{2+} и на межфазной границе. Связывание катионов приводит к заметному изменению спектров поглощения монослоя красителя. Причем в зависимости от концентрации аналита в водном растворе в спектрах наблюдаются полосы поглощения, характерные для комплексов состава 1:2 или 1:1. Показано, что зависимость величины отношения интенсивностей пика испускания монослоя (около 600 нм) при возбуждении в полосу поглощения исходного красителя (480 нм) и в полосу поглощения комплекса (420 нм) от логарифма концентрации катионов ртути в субфазе может быть использована в качестве удобной калибровочной кривой для количественного определения концентрации катионов ртути в водной среде. Преимуществом предлагаемого подхода является наличие в измерительной системе внутреннего репера, который аналогичен реперу в ратиометрических сенсорах и позволяет сравнивать результаты, полученные для пленок разной толщины и плотности упаковки. Установлено, что присутствие катионов барьера в субфазе ингибирует агрегацию Mol C в монослое при сжатии и тем самым обеспечивает предорганизацию монослоя Mol C, существенно повышающую эффективность связывания катионов ртути и серебра.

Работа выполнена при поддержке РФФИ грант 15-33-51102 мол_нр

САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ ОРГАНИЧЕСКИЕ И ГИБРИДНЫЕ ПЛЕНКИ С УПРАВЛЯЕМОЙ СТРУКТУРОЙ¹

М.Ю. Мещанкина^{1,2}, А.В. Шемарова², А.А. Харламов^{1,2}, М.А. Щербина¹

1. Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова

2. Московский институт тонких химических технологий

Создание и модификация наноструктурированных поверхностей – одно из важнейших направлений современного материаловедения. Применение эффектов самосборки сложных супрамолекулярных ансамблей с их последующей самоорганизацией и формированием частично упорядоченных мезофаз – простой и сравнительно дешевый способ получения широкого круга изделий: пленок с предорганизованной ячеистой структурой – ион-селективных мембран для систем промышленной фильтрации (очистка стоковых вод, нефти, обогащение руд, выведение вредных веществ из организма), в лакокрасочной промышленности для создания покрытий способных к самовосстановлению целостности поверхности, сенсоров, средств для точечной доставки лекарств, органических тонкопленочных полевых транзисторов, светоизлучающих диодов и фотовольтаических ячеек. В доклада показана возможность создания самоорганизующихся эластических молекулярных систем различной морфологии, структуры и симметрии, являющихся полным аналогом биологических мембран, отделяющих две среды друг от друга, контролирующих целостность и определенные физические условия в каждой отдельной области, и регулирующих обмен между двумя средами. Такие структуры с контролируемой толщиной изделия, диаметром отверстий и структурой каналов можно применять для селективного молекулярного разделения и транспортировки веществ, например, для мембранной экстракции.

С другой стороны, при создании информационных устройств особый интерес представляют системы с ограниченной геометрией, в которых взаимодействие между рецепторными молекулами и анализируемой средой происходит в ультратонких пленках – чувствительных элементах. Физико-химические свойства, в том числе направление и кинетика процессов в таких системах, зависят не только от состава, но и от структурно-морфологических характеристик граничного слоя. Полученные самоорганизующиеся монослои найдут свое применение в качестве сенсоров, а также как рабочий элемент в органических тонкопленочных полевых транзисторах, светоизлучающих диодах, фотовольтаических ячейках и других элементах современной электроники и оптоэлектроники.

¹ Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (номер гранта 15-03-05919).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НОВЫХ АМФИФИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТИАКАЛИКС[4]АРЕНА С БИСЛОЕМ DPPC

Д.А. Миронова^а, В.А. Бурилов^а, Р.Р. Ибрагимова^а, Н.И. Шалин^а,
С.Е. Соловьева, И.С. Антипин^б

^аФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»
^бИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН

В последние десятилетия одним из успешно развивающихся разделов химии макроциклов является химия каликсаренов и их серосодержащих аналогов – тиакаликсаренов. Благодаря таким особенностям как: легкая функционализация, возможность варьирования числа заместителей, разнообразие стереоизомерных конфигураций, производные тиакаликсаренов применяются в качестве молекулярных рецепторов, комплексообразователей, компонентов молекулярных устройств.

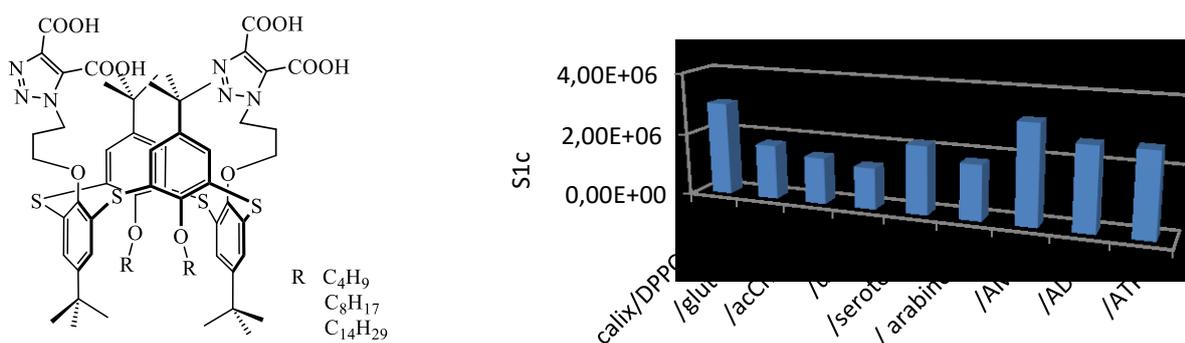


Рис. 1. а) структура исследуемых тиакаликс[4]аренов; б) люминесцентный отклик системы на введение биомолекул

Методами динамического рассеяния света, УФ- спектроскопии, флуоресцентной спектроскопии было изучено взаимодействие данных тиакаликс[4]аренов с фосфолипидом дипальмитоилфосфатидилхолином (DPPC). Установлены размеры образуемых совместных ассоциатов каликсарена с фосфолипидом, изучено влияние каликсарена на температуру фазового перехода DPPC. Показано, что иммобилизация производных каликсарена на поверхности липида вызывает люминесцентный отклик при введении амфифильных красителей. На основе полученных результатов созданы наноразмерные рецепторные системы способные распознавать биомолекулы.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 14-13-01151

БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ В УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНКАХ ДИФИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРЕНА И ПОРФИРИНА

Л.В. Николаева, А.В. Шокуров, Т.А. Шерстнева, С.Л. Селектор, В.В. Арсланов

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

Использование резонансного переноса энергии электронного возбуждения с молекул донора, обладающих коротковолновым поглощением, на акцептор, выполняющий полезную работу, позволяет существенно расширить области рабочих длин волн фотовольтаических и фотокаталитических систем. Однако, условия реализации этого процесса в ультратонких пленках недостаточно изучены. Поэтому, основной задачей данной работы было исследование

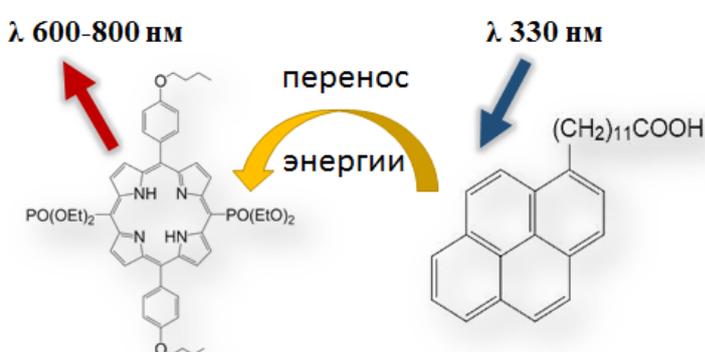


Рис. 1. Схема исследуемого процесса безызлучательного переноса энергии, и структуры участвующих в нем молекул.

переноса энергии фотовозбуждения между структурно-различными хромофорами: 12-(1-пирен)-додекановой кислотой PDDA - донор) и фосфорил-амещенным порфирином (Porph8 акцептор) (Рис. 1). Методами электронной и флуоресцентной спектроскопии продемонстрирована возможность переноса энергии между PDDA и Porph8 в растворе и определены концентрационные пределы протекания этого процесса. Обнаружено, что безызлучательный перенос энергии между этими компонентами происходит и в монослоях Ленгмюра на поверхности воды. Причем эффективностью переноса энергии в таких системах можно управлять, как за счет изменения поверхностного давления, так и с помощью введения в смешанный монослой разбавителя (стеариновая кислота), ингибирующего агрегацию молекул донора. Сравнительный анализ интенсивности испускания акцептора при фотовозбуждении системы в полосы поглощения донорного и акцепторного компонентов подтвердил, что эффект безызлучательного переноса энергии наблюдается и в пленках, перенесенных на твердые подложки. Исследование систем, в которых монослой донорного и акцепторного компонентов разделены слоем инертного спейсера различной толщины, показало, что зависимость эффективности безызлучательного переноса энергии в такой многослойной пленке от толщины разделяющего слоя носит экстремальный характер, и наиболее эффективный перенос наблюдается при толщине 2,5 нм.

Работа выполнена при поддержке РАН (П8-5) и РФФИ грант 13-03-12473-офи_м2

РЕДОКС-ИЗОМЕРИЗАЦИЯ СЭНДВИЧЕВЫХ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ ЦЕРИЯ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

Е.А. Ососкова, А.В. Шокуров, Т.А. Шерстнева, С.Л. Селектор, В.В. Арсланов, Ю.Г. Горбунова, А.Ю. Цивадзе

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

Сэндвичевые фталоцианинаты лантанидов переменной валентности являются перспективным материалом для устройств молекулярной электроники благодаря возможности реализации в таких комплексах обратимого внутримолекулярного переноса электрона. Ранее нами было показано, что при нанесении раствора краун-замещенного бис-фталоцианината церия на поверхность водной субфазы происходит редокс-изомеризация комплекса с переносом электрона с фталоцианиновой палубы на ион металлоцентра, а сжатие полученного монослоя приводит к обратному процессу. Для выявления факторов, влияющих на способность сэндвичевых комплексов к редокс-изомеризации, в данной работе нами была изучена возможность внутримолекулярного переноса электрона в двух- и трех-палубных фталоцианинатах и порфиринах церия различного состава (Рис. 1). Подтверждено, что трехпалубное строение фталоцианинового комплекса стабилизирует трёхвалентное состояние металлоцентра, которое не

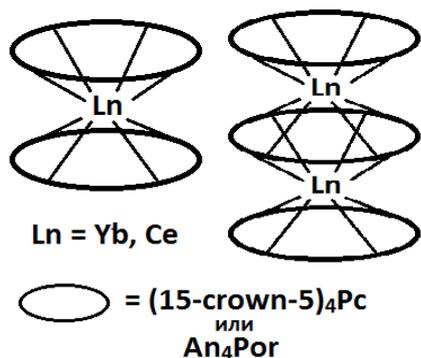


Рис. 1. Схематичное изображение структуры исследуемых комплексов: [Ce(R₄Pc)(An₄Por)], [Ce₂(R₄Pc)(An₄Por)₂]

изменяется ни при переходе от раствора к межфазной границе, ни при электрохимическом воздействии. Смешанные трехпалубные фталоцианинаты-порфиринаты также не проявляют способности к редокс-изомеризации. Показано, что двухпалубные комплексы, в которых центральный атом церия скоординирован тетра-метокси-фенил-порфириновым и тетра-краун-фталоцианиновым лигандами, также как и незамещенные бис-фталоцианинаты церия способны к дополнительному обратимому электрохимическому переключению по металлоцентру, не свойственному аналогам с трехвалентными лантанидами. Однако, редокс-изомеризации этих соединений ни при переходе от раствора к поверхности воды, ни при сжатии-расширении монослоя не происходит. Таким образом, показано, что ключевую роль в проявлении способности сэндвичевых комплексов церия к редокс-изомеризации с участием металлоцентра играет природа лигандов и их заместителей.

Работа выполнена при поддержке РФФИ: гранты №№ 13-03-0067_а, 13-03-12473_офи_м2, 14-03-32092_мол_а

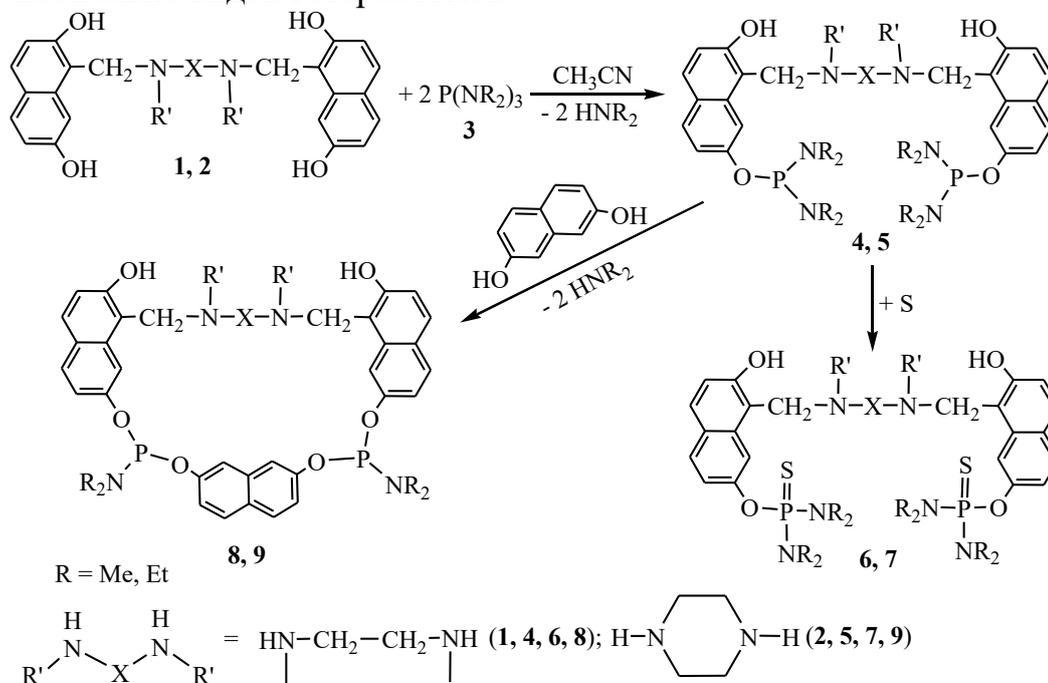
НАФТОФОСФАЦИКЛОФАНЫ НА ОСНОВЕ АМИНОМЕТИЛИРОВАННОГО 2,7-ДИГИДРОКСИНАФТАЛИНА

П.В. Слитиков¹, Е.Н. Расадкина¹

¹Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,
105005, Москва, 2-ая Бауманская, д. 5, корп. 1

²Институт биологии и химии, Московский государственный педагогический
университет, 119022, Москва, Несвижский пер., д. 3

На основе ранее полученных [1] аминометилированных производных 2,7-дигидроксинафталина, содержащих остатки N,N'-диметилэтилендиамина (**1**) и пиперазина (**2**), а также полных амидов фосфористой кислоты (**3**) методом молекулярной сборки были синтезированы нафтофосфациклофаны (**8, 9**), содержащие несколько видов гетероатомов:



Наличие прочных водородных связей, устойчивых при комнатной температуре, между аминометильным линкером и ОН-группой 2-го положения нафталинового фрагмента, позволяет провести селективное фосфорилирование только двух ОН-групп 7-го положения, приводящее к образованию бисфосфорилированных производных (**4, 5**). Строение последних было установлено на уровне тионфосфатов (**6, 7**). Последующее замыкание цикла 2,7-дигидроксинафталином приводит к макроциклическим производным (**8, 9**), строение и индивидуальность которых были подтверждены данными спектроскопии ЯМР ³¹P, ¹H и ¹³C.

[1] Нифантьев Э.Е., и др. // Доклады АН. 2014. Т. 457. № 2. С. 182 – 184.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства образования и науки РФ.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛЕФЛУНОМИДА С ЦИКЛОДЕКСТРИНАМИ И БИОПОЛИМЕРАМИ

Е.С. Чибунова¹, М.А. Брусникина¹, Д.Ю. Куранов^{1,2}, Т.В. Волкова¹,
Р.С. Кумеев¹, И.В. Терехова¹

¹*ИХР РАН, Иваново, Россия*

²*ИГХТУ, Иваново, Россия*

Одним из самых распространенных заболеваний людей среднего и пожилого возраста является ревматоидный артрит. В качестве базисного препарата для лечения активной формы заболевания соединительной ткани применяют лекарственное вещество лефлуномид. Терапевтический эффект этого иммуномодулирующего средства проявляется при использовании больших концентраций и может быть достигнут только через 4-6 недель, что значительно снижает его фармакологическую активность. Биодоступность и эффективность лефлуномида могут быть значительно улучшены за счет повышения его растворимости в водных средах. Поэтому, цель данной работы заключалась в выявлении возможности использования циклодекстринов и биополимеров для получения новых водорастворимых лекарственных композиций на основе лефлуномида.

Методом изотермического насыщения определена растворимость лефлуномида в воде и в водных растворах циклодекстринов и биополимеров (поливинилпирролидон, полиэтиленгликоль и гидроксипропилметилцеллюлоза). Было установлено, что, по сравнению с полимерами, циклодекстрины проявляют более сильное солюбилизующее действие по отношению к лефлуномиду. Этот эффект обусловлен образованием супрамолекулярных структур. На основе данных ¹H ЯМР спектроскопии показано, что гидрофобная часть молекулы лефлуномида проникает в полость циклодекстринов, и образование комплексов включения осуществляется за счет вандерваальсовых и гидрофобных взаимодействий. Наиболее устойчивые комплексы образуются с гидроксипропил- и метил-β-циклодекстринами. Константы устойчивости комплексов лефлуномида с циклодекстринами понижаются в присутствии полимеров, что связано с протеканием в растворе двух конкурирующих взаимодействий. В работе проводится анализ влияния строения полимеров и циклодекстринов на термодинамические параметры их комплексообразования с лефлуномидом и проявление солюбилизующего эффекта.

Авторы признательны Российскому фонду фундаментальных исследований за оказанную финансовую поддержку (грант №15-43-03017-р-центр-а).

ТЕРМОДИНАМИКА МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ ПРИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ МОЛЕКУЛ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ КАРКАСНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Е.А. Яшкина, А.В. Базилин, А.С. Попов, Д.А. Светлов, С.Н. Яшкин

ФГБОУ ВПО "Самарский государственный технический университет"
443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244, yashkina11@mail.ru

Практически одинаковые геометрические размеры адамантанового фрагмента и внутренней полости β -циклодекстринов (β -ЦД) (~0.6 нм), а также близкий липофильно-гидрофильный баланс этих молекулярных систем представляют особый интерес для изучения макроциклических эффектов в комплексах "гость-хозяин". Важным условием при изучении таких эффектов является нивелирование или минимизация вклада других межмолекулярных взаимодействий, что достигается путём снижения концентрации молекул гостя в исследуемых системах. В связи с этим, одним из эффективных методов изучения комплексов "гость-хозяин" являются различные варианты газовой и жидкостной хроматографии, поскольку достигаются: квазиравновесный режим сорбции; высокая чувствительность детекторов; широкое варьирование температуры, большой выбор матриц для иммобилизации ЦД и др. В работе исследована термодинамика сорбции и комплексообразования большой группы производных адамантана в условиях равновесной газожидкостной хроматографии на бинарных сорбентах глицерин(ПЭГ)- β -ЦД. Установлено, что на численные значения теплот комплексообразования значительное влияние оказывает природа матричного растворителя: в случае НЖФ глицерин- β -ЦД имеет место *экзотермическое* комплексообразование, а в случае НЖФ ПЭГ- β -ЦД реализуется *эндотермическое* комплексообразование. При этом независимо от природы растворителя сорбция и комплексообразование производных адамантана с β -ЦД характеризуется резким уменьшением энтропии в системе, что непосредственно указывает на значительную локализацию молекул производных адамантана при образовании комплексов с макроциклами. Отметим, что разброс численных значений энтропий комплексообразования оказывается более заметным, чем в случае величин теплот комплексообразования, что указывает на большую зависимость энтропийных характеристик от структуры соединений. Нужно заметить, что для производных адамантана, у которых отсутствуют геометрические препятствия для включения в полость β -ЦД (адамантан и 1-монозамещенные), значения энтропий комплексообразования близки, что обусловлено одинаковой стехиометрией (1:1) и типом ("капсула") образуемых комплексов. 1,3- и 1,3,5-производные адамантана, вероятно, образуют с β -ЦД комплексы по типу "насет" и стехиометрией 1:2.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №14-03-31672 мол а и №14-03-97071-р поволжье а) и Министерства образования и науки РФ (код проекта: № 1778 "Исследование физико-химических свойств поверхности нано- и супрамолекулярных систем").

**АДСОРБЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СМЕШАННЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ С
«ДВУМЕРНЫМ» (ГРАФИТ) И «ТРЕХМЕРНЫМ»
(ЦИКЛОДЕКСТРИНЫ) ТИПАМИ СТРУКТУРНОЙ СЕЛЕКТИВНОСТИ**

А.С. Попов, Е.А. Яшкина, Ю.А. Агеева, Д.А. Светлов, С.Н. Яшкин

*ФГБОУ ВПО "Самарский государственный технический университет"
443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244, snyashkin@mail.ru*

Графитированная термическая сажа (ГТС) – один из наиболее популярных адсорбентов для молекулярной хроматографии, характеризующийся высокой структурной селективностью в отношении различных стереоизомеров органических соединений. Вместе с тем, в случае молекул объемного строения (в частности, производных адамантана, норборнана и др.), интервал структурной селективности ГТС заметно снижается, поскольку уменьшается чувствительность плоской поверхности к особенностям строения каркасных молекул (различия в адсорбционном потенциале разных атомов, удалённых от плоской поверхности графита на величину 2-3-х ван-дер-ваальсовых радиусов практически нивелируются). В связи с этим, ГТС является самым селективным адсорбентом при разделении сложных смесей молекул линейного и плоского строения (2D-селективность). Макроциклические соединения (циклодекстрины, каликсарены и др.), имеющие жесткофиксированный молекулярный каркас, проявляют чрезвычайно высокую чувствительность в отношении структур объемного строения. Разделение молекул на таких сорбентах осуществляется по принципу молекулярного распознавания путём образования комплексов включения типа "гость-хозяин" (3D-селективность). Нами развивается подход по созданию и изучению свойств смешанных хроматографических сорбентов, сочетающих 2D- и 3D-селективные свойства с целью разделения сложных смесей, содержащих молекулы различной геометрии. В работе в условиях равновесной газо-адсорбционной хроматографии исследованы свойства бинарного сорбента на основе ГТС с нанесенными моно- и полислоями β -ЦД. Установлено, что сочетание 2D- (графит) и 3D- (ЦД) селективных свойств приводит к росту значений факторов разделения в ряду изомеров циклического строения (производные бензола, нафталина, норборнана, циклогексана и адамантана). Важно отметить, что наибольший эффект достигается в случае сорбентов с нанесенными монослоями ЦД на плоскую поверхность графита. Подробный анализ энтальпийного и энтропийного вкладов в свободную энергию сорбции позволил дать строгое термодинамическое обоснование наблюдаемым закономерностям сорбции и обосновать структурную селективность изученных сорбентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №14-03-31672 мол_a и №14-03-97071-р_поволжье_a) и Министерства образования и науки РФ (код проекта: № 1778 "Исследование физико-химических свойств поверхности нано- и супрамолекулярных систем").

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ И РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА И АДАМАНТАНА В РАСТВОРАХ ГЛИЦЕРИНА С ЦИКЛОДЕКСТРИНОВЫМИ ДОБАВКАМИ

А.В. Базилин, Е.А. Яшкина, Д.А. Светлов, С.Н. Яшкин

*ФГБОУ ВПО "Самарский государственный технический университет"
443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244, snyashkin@mail.ru*

В условиях равновесной газожидкостной хроматографии исследована термодинамика сорбции бензола, адамантана и их производных, а также некоторых производных *n*-гексана и *n*-декана в глицерине с добавками $\alpha(\beta)$ -циклодекстрина (ЦД). Показано, что в случае производных бензола макроциклические эффекты наиболее выражены в случае α -ЦД, а в случае производных адамантана - β -ЦД. Для молекул исследованных сорбатов определены структурные критерии, позволяющие судить о возможности образования комплексов включения с молекулами $\alpha(\beta)$ -ЦД. Определены значения констант равновесия "предельно разбавленный раствор - паровая фаза" (мольный коэффициент Оствальда, классический коэффициент Генри), а также значения равновесных теплот и энтропий сорбции. Показано, что на значения термодинамических характеристик сорбции существенное влияние оказывает реализация макроциклического эффекта, связанного с образованием комплексов включения "сорбат - ЦД". Образование прочных комплексов между $\alpha(\beta)$ -ЦД и производными циклических углеводов обуславливает заметные различия в сорбции молекул линейного и плоского(каркасного) строения. Установлено влияние особенностей молекулярной структуры производных адамантана и бензола на закономерности их удерживания на сорбенте глицерин- $\alpha(\beta)$ -ЦД. Сделаны выводы о селективных свойствах системы глицерин- $\alpha(\beta)$ -ЦД в отношении структурных изомеров в ряду изученных соединений. Впервые выполнен подробный термодинамический анализ состояния молекул каркасных соединений в растворе глицерина с добавками β -ЦД. Показано, что наблюдаемые положительные отклонения от закона Рауля обусловлены доминирующим влиянием энтропийного фактора, связанным с низкой подвижностью молекул сорбатов в растворе вследствие образования прочных комплексов "сорбат- β -ЦД". Установлено, что добавление к глицерину молекул β -ЦД существенно увеличивает селективность разделения в ряду близких по свойствам структурных изомеров производных адамантана независимо от их функциональной принадлежности. При этом в случае производных адамантана с полярными заместителями имеет место обращение порядка элюирования структурных изомеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №14-03-31672 мол_а и №14-03-97071-р_поволжье_а) и Министерства образования и науки РФ (код проекта: № 1778 "Исследование физико-химических свойств поверхности нано- и супрамолекулярных систем").

СТРУКТУРИРОВАНИЕ БИО-МЕМБРАН ФЕНОЛЬНЫМИ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

О.М. Алексеева¹, А.В. Кременцова¹, Л.Д. Фаткуллина¹, А.В. Кривандин¹,
Ю.А. Ким²

¹ ИБХФ РАН, Москва, Косыгина 4. 8(495)939-74-09, olgavek@yandex.ru

² ФГБУН Институт Биофизики клетки РАН, Пущино Россия

Проведено изучение структурирующей роли двух типов биологически активных веществ (БАВ): гетероциклического соединения - мелафена (меламинное производное бисфосфиновой кислоты), и экранированного фенола фенозана, в клеточных мембранах животного происхождения. Мелафен - регулятор роста растений, фенозан и его производные: феноксан (калиевая соль) и ИХФАН-10 (гидрофобизованная химера с добавлением холинового и алкильного остатков) – антиоксиданты, применялись в виде водных растворов или тонкодисперсных эмульсий в широком диапазоне концентраций (10^{-17} – 10^{-3} М). Исследование воздействия растворов мелафена высокой концентрации на липид-липидные и белок-липидные взаимодействия в мембране выполняли на изолированных целых эритроцитах мышей методом ЭПР-спектроскопии со спин-меченными зондами. Большие дозы мелафена (10^{-3} М) уменьшали микровязкость в области прибелковых липидов бислоя на глубине 4-8 Å и в поверхностной липидной области на глубине 2-4 Å (максимально до 25%). ИХФАН-10 в широком диапазоне концентраций, включая сверхмалые, модифицировал структуру мембран эритроцитов. Зависимость микровязкости мембран от концентрации ИХФАН-10, примененного в виде водной мицеллярной взвеси, имела сложный нелинейный характер, проявлялись экстремумы. Эта доза-зависимость коррелировала с доза-зависимостью влияния ИХФАН-10 на проводимость Ca^{2+} -зависимых K^{+} -каналов эритроцитов. Изменение под влиянием примененных БАВ структуры белковых компонентов мембран изучено на основании регистрации термо-денатурационных характеристик белковых микродоменов клеточного цитоскелета методом ДСК теней эритроцитов крыс. Большие концентрации мелафена не вызывали существенных изменений даже при старении теней. Феноксан повышал термоустойчивость белков цитоскелета: спектрина, актина, анкирина и демантина. ИХФАН-10 в концентрации 10^{-6} М также стабилизировал цитоскелет, встраиваясь алкильным остатком в бислой и четвертичным азотом в область фосфолипидных головок, а при 10^{-5} М значительно изменял термо-денатурационные характеристики ионных каналов и цитоскелета. По-видимому, изменением структуры компонентов клеточной мембраны под действием БАВ обусловлено их влияние на клеточную активность.

ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСАМИ ПИРИДИЛПОРФИРИНОВ ¹

Н.М. Березина, Минь Нгок До, М.И. Базанов

НИИ Макрогетероциклических соединений, ФГБОУ ВПО «ИГХТУ»,
Россия, Иваново, пр. Шереметевский, 7

Методом циклической вольтамперометрии изучены электрокаталитические свойства модельных электродов с активными слоями, содержащими 2,3,7,8,12,18-гексаметил-5-(пирид-4- и 3-ил)-13,17-диэтилпорфин (I, II), 3,7,13,17-тетраметил-5,10-бис(пирид-4- и 3-ил)-2,8,12,18-тетраэтилпорфин (III, IV), и их комплексы кобальта(II) (Co-I, Co-II, Co-III, Co-IV), меди(II) (Cu-II, Cu-III), железа(III) (Fe-II, Fe-III, Fe-IV) в реакции электровосстановления молекулярного кислорода в водно-щелочном растворе. Полученные экспериментальные результаты позволяют сделать следующие выводы:

- Изменение электрокаталитической активности в реакции электровосстановления молекулярного кислорода определяется строением порфиринового лиганда, природой центрального иона металла и наличием экстралиганда.

- По сравнению с углеродным материалом ($E_{1/2}(O_2) = 0.30$ В) все исследованные порфирины проявляют более высокое электрокаталитическое действие в реакции электровосстановления молекулярного кислорода.

Табл. Электрохимические параметры реакции электровосстановления O_2

Соединение	$E_{1/2}(O_2)$	$E_p(O_2)$
I	0.23	0.30
II	0.22	0.28
III	0.24	0.30
IV	0.21	0.28
Co-I	0.11	0.15
Co-II	0.09	0.14
Co-III	0.11	0.16
Co-IV	0.12	0.17
Cu-II	0.20	0.027
Cu-III	0.19	0.26
Fe-II	0.15	0.23
Fe-III	0.17	0.23
Fe-IV	0.17	0.25

- При сравнении со свободными лигандами металлокомплексы обладают большей электрокаталитической активностью. При этом наиболее высокая электрокаталитическая активность наблюдается у комплекса кобальта монопиридилпорфирина с атомом азота в 3-положении пиридилного фрагмента (Co-II).

- Положение атома азота пиридилного фрагмента, как и количество пиридилных заместителей в молекуле порфирина, оказывает незначительное влияние на изменение электрокаталитических свойств.

- Порядок активности соединений растет от меди к железу и кобальту для всех структурных модификаций порфирина.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 14-03-31232 мол_а.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕЗО-ЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНОВ¹

Н.М. Березина, Н.Н. Туманова, Ю.И. Тихонова, М.И. Базанов

*НИИ Макрогетероциклических соединений, ФГБОУ ВПО «ИГХТУ»,
Россия, Иваново, пр. Шереметевский, 7*

Использование порфириновых соединений для разработки активных масс воздушно-цинковых гальванических элементов и других источников тока с кислородной (воздушной) деполяризацией является перспективным направлением научных и прикладных исследований в области электрохимической энергетики. Пиридил-содержащие порфирины являются удобными модельными молекулами, представляющими интерес для исследования каталитической активности и других полезных свойств порфиринов. Ранее нами обнаружено положительное влияние электроноакцепторных пиридилных групп на электрокаталитическую активность соединений в реакции электровосстановления молекулярного кислорода [1]. Методом циклической вольтамперометрии в водно-щелочном растворе изучены электрохимические свойства модельных электродов с активными слоями, содержащими мезо-замещенные комплексы железа(III) 5,10,15,20-тетракис(пирид-4- и 3-ил)порфинов (FeT(4- и 3-Py)P) и 5,10,15,20-тетрафенилпорфина (FeTPhP), в которых функциональные мезо-заместители отличаются электронной природой. Установлено, что пиридил-замещенные свободные порфирины и металлокомплексы являются электроактивными, и подвергаются трем электрохимическим превращениям по макроциклу, а также двум - по иону металла ($Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+}$, $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{1+}$) для FeT(4-Py)P и FeTPhP. Процесс электровосстановления $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{1+}$ в случае $Fe^{III}T(4-Py)P)_2O$ не обнаружен за счет сильного снижения перенапряжения для процесса выделения водорода. Изучение электрокаталитической активности порфириновых соединений показало, полная замена фенильных заместителей в молекуле порфина на пиридилные, приводит к значительному росту электрокаталитической активности металлокомплексов. Это свидетельствует о том, активность изученных соединений зависит от природы и изомерии мезо-заместителя и возрастает, согласно росту величины потенциала полувольны электровосстановления O_2 $E_{1/2}(O_2)$ (В): $(Fe(ms-Ph)_4P)_2O < (FeT(4-Py)P)_2O < (FeT(3-Py)P)_2O$.

[1]. Н.М. Березина, М.И. Базанов, А.С. Семейкин, А.В. Глазунов // Электрохимия, 2011. Т.47, №1. С. 46-51.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 14-03-31232 мол_а.

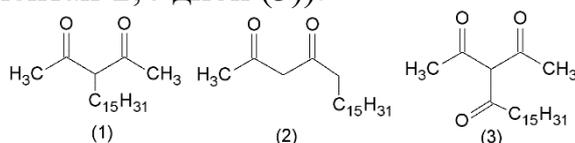
МОДЕЛИРОВАНИЕ МОНОСЛОЕВ ЛЕНГМЮРА НА ОСНОВЕ β -ДИКЕТОНОВ

В.Ю. Бузько^{1,2}, Г.Ю. Чуйко¹, М.Е. Соколов¹

¹Кубанский государственный университет, г. Краснодар

²Лаборатория молекулярного моделирования химических процессов и соединений, РМЦ «Югтехинформ», г. Краснодар
BuzkoNMR@mail.ru

Пленки Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) на основе β -дикетонров с длинными углеводородными заместителями ($C_n > 14$), а также их комплексных соединений с ионами лантаноидов (III) являются достаточно интересными объектами для исследований с точки зрения фундаментальной и прикладной науки. Это связано с возможностью формирования желаемых химических, фотофизических, электрохимических и др. свойств у таких пленок при разработке тонкопленочных хемосенсорных и электролюминесцентных устройств, а также устройств молекулярной электроники. Так как процесс комплексообразования β -дикетонров с ионами лантаноидов (III) сам по себе зависит от большого количества факторов, а при его протекании на границе раздела фаз (водная фаза / ПЛБ) он еще больше усложняется, для изучения подобных систем экспериментально требуется большое количество временных затрат. В связи с этим, привлечение к решению таких задач методов математического моделирования позволит значительно упростить и ускорить данные исследования. Методом молекулярной механики (ММ+) на поверхности водной фазы нами было проведено моделирование структуры монослоев β -дикетонров, на основе ацетилацетона, имеющих пентадецильный заместитель в α - и γ -положении (нонадекан-2,4-дион (1) и 3-пентадецил-2,4-пентандион (2) соответственно), а также трион (3-пальметоилпентан-2,4-дион (3)).



При моделировании нами рассматривались суперкластеры $(L)_{25}(H_2O)_n$, состоящие из 25 молекул соответствующего соединения (L) и переменного числа молекул воды водной фазы n ($n = 125, 150, 175, 250, 300, 400$). Молекулы соединения L7 располагались на подслое молекул воды разной площади, но постоянной толщины равной 8Å. Варьирование количества молекул воды в подслое при постоянной его толщине позволило смоделировать эффекты сжатия молекулярной пленки.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 14-03-32008 мол_a и 14-03-00830 А.

МОДЕЛИРОВАНИЕ МОНОСЛОЕВ ЛЕНГМЮРА НА ОСНОВЕ СТЕАРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Gd (III)

В.Ю. Бузько^{1,2}, Г.Ю. Чуйко¹, М.Е. Соколов¹

¹Кубанский государственный университет, г. Краснодар

²Лаборатория молекулярного моделирования химических процессов и соединений, РМЦ «Югтехинформ», г. Краснодар
BuzkoNMR@mail.ru

Металлокомплексные пленки Ленгмюра-Блоджетт представляют собой супрамолекулярные системы, имеющие уникальные фотофизические и электрохимические свойства, позволяющие применять их при разработке различных нанoeлектронных устройств. Пленки Ленгмюра (ПЛ) на основе стеаратных аквакомплексов гадолиния ранее широко изучались по причине наличия у них уникальных магнитных характеристик, однако до настоящего времени нет согласованного мнения о их составе.

Нами методом молекулярной механики (ММ+) были изучены характеристики кластеров размером 6*6 на основе стеаратных аквакомплексов Gd(III) состава $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COO})_1]^{2+}$, $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COO})_2]^+$ и $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COO})_3]^0$, сформированных в виде монослоев на поверхности водной фазы. Некоторые полученные характеристики ПЛ указанных соединений приведены в таблице 1.

Таблица 1

Значения предельной площади молекул в монослое и энергия образования монослоя стеаратных аквакомплексов Gd(III)

№ п/п	Состав аквакомплекса Gd(III)	Предельная площадь молекулы, Å ² /молекул	Энергия образования ПЛ, кДж/моль
1	$[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COO})_1]^{2+}$	21±1	-186,8
2	$[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COO})_2]^+$	36±1	-195,9
3	$[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COO})_3]^0$	56±1	-255,8

Сравнение результатов проведенных расчетов с известными литературными данными, свидетельствуют, что монослои Ленгмюра и пленки Ленгмюра-Блоджетт на их основе образуются преимущественно аквакомплексами Gd(III) с одним и реже двумя стеарат-анионами.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 14-03-32008 мол_a и 14-03-00830 А.

СВЧ-ИНДУЦИРОВАННАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ В НАСЫЩЕННЫХ РАСТВОРАХ СОЛЕЙ Fe(III) И КОЛЛОИДНЫХ СУСПЕНЗИЯХ

О.В. Градов¹, М.А. Градова²

¹ *ИНЭПХФ РАН, 119334, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 38, к. 2.*

² *ИХФ РАН, 119991, Россия, Москва, ул. Косыгина, д. 4.*

Процессы СВЧ-индуцированной самоорганизации в микрогетерогенных системах на сегодняшний день активно используются для создания структур типа коллоидных кристаллов с упорядоченным расположением частиц. При этом в большинстве работ роль микроволнового излучения сводится к ускоренному удалению дисперсионной среды, приводящему к ассоциации частиц дисперсной фазы без существенной модификации их химического состава. В связи с этим отдельный интерес представляет исследование более сложных процессов самоорганизации в исходно гомогенных системах, где десольватация сопряжена с протеканием новых химических реакций, что позволит выявить роль специфического (нетермического) воздействия СВЧ.

В данной работе в качестве среды был использован насыщенный водный раствор хлорида железа (III). Облучение образцов производилось в тонком слое раствора ($d \sim 1$ мм) с использованием СВЧ-источника с частотой 2,45 ГГц и диапазоном мощности от 200 до 800 Вт в течение 30-60 сек.

В облученных образцах наблюдалось формирование различных структур округлой формы размером несколько десятков микрон, в то время как в контрольных образцах, высушенных без СВЧ-обработки, по мере удаления растворителя наблюдалась только изотропная кристаллизация соли. С физико-химических позиций механизм данного явления заключается в том, что тепловое воздействие СВЧ усиливает гидролиз соли, сопровождающийся гидролитической полимеризацией, или дегидратационной поликонденсацией аквагидроксикомплексов железа (III) посредством механизмов оляции и оксоляции, что приводит к образованию полимерных промежуточных продуктов нестехиометрического состава в виде полиоксигидроксидов железа (III). Данные продукты повышают вязкость среды, изменяя скорость протекания в ней реакционно-диффузионных процессов и интенсивность тепломассопереноса, а при дальнейшей дегидратации способны формировать твердую оксидную фазу, состоящую преимущественно из гетита и гематита.

В отличие от облученных насыщенных растворов FeCl₃, СВЧ-обработка микрогетерогенных коллоидных систем, таких как золи гидроокиси железа и берлинской лазури, приводит к формированию более однородных продуктов дегидратации с высокой степенью кристалличности и морфологией, слабо отличной от таковой при термической дегидратации золя, что указывает на преимущественный вклад равновесной кристаллизации в их формирование.

САМОСБОРКА *J*-АГРЕГАТОВ ДИПРОТОНИРОВАННЫХ ФОРМ ПОРФИРИНОВ В ДОМИЦЕЛЛЯРНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПАВ

М.А. Градова¹, С.В. Амарантов², В.В. Артемов², А.В. Лобанов¹

¹ ИХФ РАН, 119991, Россия, Москва, ул. Косыгина, д. 4

² ИК РАН, 119333, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 59

Самосборка *J*-агрегатов на базе большинства водорастворимых порфиринов происходит при активном участии противоионов, молекул сурфактантов или полиэлектролитов. Для ряда порфиринов также описано явление сурфактант-индуцированной самосборки гибридных ионных ассоциатов порфирин-ПАВ в домицеллярной области концентраций сурфактанта [1-3], однако механизм их формирования до сих пор остается дискуссионным.

В данной работе рассматривается вероятный механизм, объясняющий промотирующее влияние предмицеллярных растворов анионных ПАВ на процесс образования *J*-агрегатов на основе дипротонированных форм ряда порфиринов в узком интервале концентраций сурфактанта ($5 \cdot 10^{-4}$ - $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л), протекающий с участием домицеллярных агрегатов ПАВ.

Методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей было подтверждено существование домицеллярных агрегатов ПАВ в водных растворах при $pH < 1$. При сопоставлении динамики изменения размеров агрегированных частиц в растворе порфиринов в присутствии ПАВ или сильных электролитов было установлено, что в первом случае рост частиц происходит медленнее и полученная суспензия более устойчива к коагуляции и седиментации, что указывает на существенную плотность заряда на поверхности частиц. По данным светорассеяния, размеры исходных гибридных ионных ассоциатов порфирин-ПАВ в растворе составляют порядка нескольких сотен нм, однако, со временем, происходит их укрупнение до вторичных ассоциатов размером в несколько десятков микрон, имеющих вытянутую форму. По данным электронной микроскопии, вторичные ассоциаты образованы анизотропно расположенными палочковидными частицами длиной в несколько микрон и толщиной в несколько сотен нм. По спектральным параметрам продукты самосборки соответствуют *J*-агрегатам порфиринов, не обладающим флуоресценцией [4,5], а в случае тетрафенилпорфирина демонстрируют интенсивное расщепление в области полос поглощения агрегатов в спектрах кругового дихроизма, которое, как предполагается, связано с экситонной (супрамолекулярной) хиральностью формирующихся частиц.

1. Maiti N.C., Mazumdar S., Periasamy N. *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**(9): 1528-1538.

2. Guo P., Chen P., Liu M. *Langmuir*, 2012, **28**(44): 15482–15490.

3. Gautam R., Chauhan S.M. *Mater. Sci. Eng. C.*, 2014, **43**: 447-457.

4. Gradova M.A., Lobanov A.V. *Mendeleev Communications*, 2015, **25**(3): 180-181.

5. Gradova M.A., Lobanov A.V. *Journal of Porphyrins & Phthalocyanines*, 2015, **19** (in press).

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АНИОНА НА АГРЕГАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ КАТИОННЫХ АМФИФИЛЬНЫХ ПОРФИРИНОВ

М.А. Градова¹, К.А. Жданова², Н.А. Брагина², А.В. Лобанов¹

*ИХФ РАН, 119991, Россия, Москва, ул. Косыгина, д. 4
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 119571, Россия, Москва, просп. Вернадского 86*

Синтетические амфифильные катионные производные тетрафенилпорфирина рассматриваются в качестве перспективных фотосенсибилизаторов для ФДТ благодаря способности к связыванию с биомакромолекулами, а также в качестве функциональных компонентов для создания супрамолекулярных ансамблей методами программируемой самосборки. Однако, их применений в данных областях требует учета агрегационного поведения и влияния среды на процесс самосборки надмолекулярных структур с их участием.

В данной работе продемонстрировано влияние природы аниона на процесс самосборки *J*-агрегатов на базе дипротонированной формы катионного 5,10,15,20-тетракис[4-(6-пиридилгексаноил)оксифенил]порфирина (ТРНР⁴⁺), синтезированного в соответствии с методикой [1].

В среде аниона Cl⁻ при $pH < 1$ и $I = 1$ М наблюдается равновесие между мономерной дипротонированной формой H₂ТРНР⁶⁺ (λ_{max} (В/О) = 430/650 нм) и типичным *J*-агрегатом (λ_{max} (В/О) = 460/690 нм). В аналогичных условиях в присутствии SO₄²⁻ иона отмечено появление более длинноволновой полосы с λ_{max} (В/О) = 490/760 нм, соответствующей, по-видимому, *J*-агрегированной форме хромофора с меньшим межхромофорным расстоянием и небольшой длиной когерентности. Данный эффект может объясняться мостиковым связыванием через SO₄²⁻ анион между терминальными группами соседних мономеров, обеспечивающим их взаимное расположение в одной плоскости. При этом делокализация электронного возбуждения может происходить между соседними слоями мономеров. Важно также отметить, что для второй системы характерно изменение спектральных параметров во времени. Так при стоянии раствора происходит батохромное смещение обеих полос поглощения параллельно с ростом интенсивности светорассеяния в образце, что указывает на увеличение размеров частиц дисперсной фазы.

Описанное влияние геометрии противоиона на структуру получаемых *J*-агрегатов катионных амфифильных мезо-арилзамещенных порфиринов согласуется с наблюдаемым нами ранее эффектом самосборки *J*-агрегатов с участием анионных ПАВ [3], что позволяет предположить универсальность механизма взаимодействия в процессе ионной самосборки упорядоченных надмолекулярных структур с участием катионных порфиринов.

1. Novikov N.V. et al. *Mendeleev Communications*, 2010, **20**(4): 239-242.

2. Градова М.А. и др. *Известия РАН. Серия химическая*, 2015, **4**: 806-811.

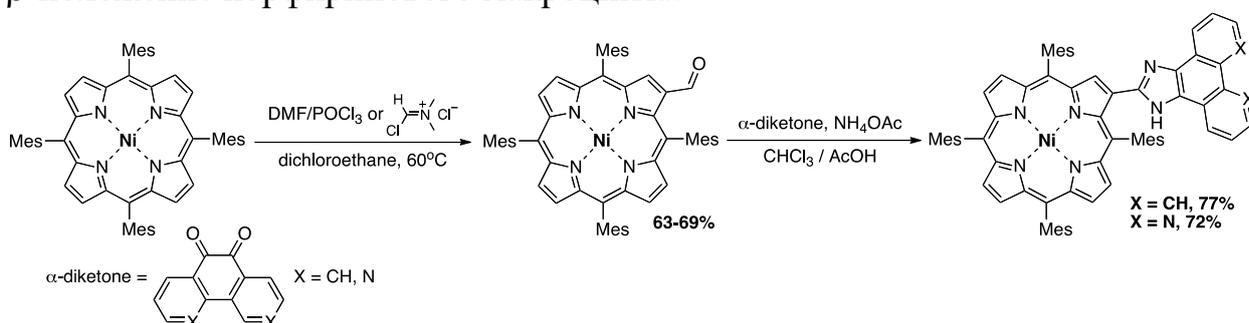
НОВЫЙ МЕТОД β -ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ПОРФИРИНОВ

Я.С. Данилова, К.П. Бирин, Ю.Г. Горбунова, А.Ю. Цивадзе

ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4.

Порфирины представляют собой удобную структурно-жесткую платформу для конструирования политопных систем различной топологии. Направленное введение функциональных заместителей в различные положения макроцикла с образованием молекулярных тектонов, отличающихся симметрией необходимо для конструирования селективных систем молекулярного распознавания, строительных блоков металлокаркасных материалов и супрамолекулярных систем. Введение заместителей в β -положения макроцикла представляет собой более сложную задачу по сравнению с функционализацией *мезо*-положения в силу более низкой реакционной способности и, как следствие, существенно менее разработано.

В рамках данной работы нами показано, что тандем, включающий реакции β -формилирования порфирина и последующей конденсации с α -дикетоном, приводящей к образованию имидазольного гетероцикла, является удобным и эффективным методом введения полиароматических фрагментов в β -положение порфиринового макроцикла.



На примере фенантролин- и фенантрендионов показано, что продукты конденсации могут быть получены с выходами более 70%. Эти соединения являются первыми представителями функционализированных β -имидазолпорфиринов, а вводимые полиароматические фрагменты могут выступать в качестве координационных и люминесцентных центров молекулы. Следует отметить, что примеры реакций гетероциклической конденсации с участием формилпорфиринов существенно ограничены. Полученные соединения могут быть количественно деметаллированы в кислой среде с образованием соответствующих свободных порфиринов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых (МК- 272.2014.3).

ФОТООКИСЛЕНИЕ 9,10-ДИФЕНИЛАНТРАЦЕНА ПРИ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ ФТАЛОЦИАНИНОМ АЛЮМИНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА

А.А. Заводчикова, А.В. Лобанов, В.Б. Иванов
ИХФ РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4; e-mail: avlobanov@mail.ru

Фталоцианины переходных металлов, в частности, фталоцианин алюминия (AlClPc), привлекают все большее внимание исследователей в качестве средств для фотодинамической терапии и фотокатализаторов окислительных реакций. Однако AlClPc нерастворим в воде и в большинстве органических растворителей, что ограничивает возможности его практического применения. Представляется перспективной иммобилизация AlClPc на наночастицах модифицированного катионными ПАВ монтмориллонита (МКПМ), так как это может улучшить взаимодействие AlClPc с другими компонентами системы, но в то же время обеспечить более простое удаление AlClPc после завершения процесса. Анализ спектров поглощения дисперсий МКПМ с иммобилизованным AlClPc с содержанием выше 3.8 %масс. в толуоле свидетельствует об агрегации AlClPc. Это проявляется в уширении полос до 70 нм на половине высоты и их смещении в коротковолновую область до 647 нм по сравнению с раствором в ДМФА (20 и 671 нм соответственно). При содержании AlClPc 0.4 %масс. на МКПМ спектр поглощения в толуоле аналогичен спектру поглощения AlClPc в ДМФА. Установлено, что AlClPc, нанесенный на МКПМ в относительно небольшой концентрации 0.4 %масс. является эффективным фотосенсибилизатором окисления 9,10-дифенилантрацена (ДФА) синглетным кислородом в полимерных пленках и растворах. При увеличении содержания AlClPc скорость процесса резко снижается (таблица).

Таблица. Скорость (ω) и квантовый выход (ϕ) окисления ДФА, сенсибилизированного ZnPc и AlClPc на поверхности МКПМ, при облучении светом ртутной лампы ДРШ-1000.

Фотокатализатор	%масс.	[ДФА] моль/см ²	Светофильтры	ω , моль/м ² ·с	I, кДж/м ² ·с	ϕ , моль/Эйнштейн
ZnPc	1.3	$2.7 \cdot 10^{-7}$	ОС-13	$1.4 \cdot 10^{-6}$	$4.5 \cdot 10^{-2}$	-
			КС-13 и СЗС-23	$7.5 \cdot 10^{-8}$	$3.2 \cdot 10^{-4}$	$4.3 \cdot 10^{-2}$
AlClPc	3.8	$2.4 \cdot 10^{-7}$	ОС-13	$3.0 \cdot 10^{-8}$	$5.6 \cdot 10^{-2}$	-
AlClPc	2.2	$2.7 \cdot 10^{-7}$	ОС-13	$2.6 \cdot 10^{-8}$	$3.3 \cdot 10^{-2}$	-
			КС-13 и СЗС-23	$7.0 \cdot 10^{-10}$	$4.3 \cdot 10^{-4}$	$3.1 \cdot 10^{-4}$
AlClPc	0.4	$1.5 \cdot 10^{-7}$	ОС-13	$6.6 \cdot 10^{-8}$	$3.7 \cdot 10^{-2}$	-
			КС-13 и СЗС-23	$5.9 \cdot 10^{-9}$	$6.5 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 15-03-03591).

PREPARATION AND PROPERTIES OF HYBRID LANGMUIR-BLODGETT FILMS OF XANTHENE DYE AND POLYAMPHOLYTIC POLYMER

N.Kh. Ibrayev, E.V. Seliverstova

*Institute of molecular nanophotonics, E.A. Buketov Karaganda State University,
100028, Karaganda, Universitetskaya str. 28*

Preparation procedure and transfer conditions of thin films of hydrophobically-modified polyampholytic polymer, namely as poly(N,N-diallyl-N-octadecyl amine-*alt*-maleic acid) (PDOAM), and amphiphilic analog of Bengal Rose onto solid substrate surface are presented.

Mixed monolayers were formed at the water-air interface in Langmuir trough. The trough is equipped with a Wilhelmi pressure pick-up system, a lifting-dipping mechanism, and moving barriers. The surface tension of twice-distilled deionized water was equal to 72.8 mN/m at pH=5.6 and temperature 20°C. Mixed monolayers of the polyampholyte and the fluorophores were spread from ethanol/chloroform solutions. The relative concentrations of dye in two-component monolayers of the polyampholyte and the fluorophore were equal to 10, 25, 50, 75 mol %. Monolayers were transferred onto solid substrates by vertical dipping according to Y-type transfer. The dipping speed through the monolayer was 0.02 mm/s. The thickness of the films was 20 monolayers.

The stability of mixed monolayers of PDAOM and the dye was studied. In the first case the change of monolayer area was studied at constant surface pressure ($\pi=30$ mN/m). During of 1h, the area was changed insignificantly within the first 10 min, and then became constant. In second case, at initial pressure the change of surface pressure upon stopping the barrier in the course of compression was observed. The surface pressure was decreased by 2 mN/m within two hours. These results confirm the high stability of the PDAOM and dye monolayer.

The $\pi - A$ isotherms of the mixed monolayers of dye and the polymer differ considerably from those of the individual compounds. The surface pressure begins to rise at much lower surface areas, and the increase of the surface pressure upon compression is much steeper. The specific molecular area was equal to 125 ± 3 Å²/molecule with a collapse pressure of 30 mN/m for a molar mixing ratio of 50/50, and 105 Å²/molecule with a collapse pressure of 36 mN/m for a molar mixing ratio of 10/90 (dye/polymer repeat unit). The strongly enhanced packing density of both components, of dye and polymer, in the mixed monolayers is observed. It might be explained by insertion of hydrophobic parts of dye molecules into the defectively packed octadecyl side chains of the polymer, as well as by a conformational rearrangement of the hydrophilic parts of the polymer due to strong electrostatic interactions between the anionic groups of the PDAOM and cationic groups of dye.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ПОЛИАНИЛИНА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИРУСОВ ГРИППА МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА НА ПЛАНАРНЫХ ГРАФИТОВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

А.А. Исакова^а, А.Л. Ключев^а, Е.О. Гарина^б

^а ИФХЭ РАН 119071 Москва, Ленинский просп., д. 31-4, *Isakova_Aleks@list.ru*

^б ГУ НИИ эпидемиологии и микробиологии им.Н.Ф.Гамалеи РАМН, 123098,
Москва, ул. Гамалеи, д. 16,

В работе обсуждаются вопросы электрохимического синтеза полианилина (ПАНи) и его комплекса с гибкоцепной поли-2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновой кислотой, а также его электрохимических свойств на поверхности графитовых электродов планарного типа. Синтез ПАНи проводился методом ЦВА в диапазоне -0.5 до $+0.8$ В при скорости развертки потенциала 25 мВ/с. Было показано, что как и в случае потенциостатического синтеза, присутствие поликислоты приводит к ускорению процесса полимеризации анилина. Проведено исследование электрохимического поведения полученных пленок ПАНи в соляной кислоте и в среде ТЕ-буфера. Установлено, что изменение рН-среды влияет на емкостную составляющую электрохимического импеданса. Такое поведение, вероятно связано с изменением физико-химических свойств ПАНи (например, толщины в процессе протонирования/депротонирования, набухания/усадки, диэлектрической проницаемости ϵ и др.). Показана возможность определения вирусов гриппа в результате протекания реакции «антиген-антитело». Реализованы два подхода для индикации вирусов гриппа с применением метода спектроскопии электрохимического импеданса: по изменению емкостной или резистивной составляющей импеданса. Установлено, что взаимодействие «антиген-антитело» на поверхности ПАНи приводит к уменьшению двойнослойной емкости в 7.5 раз, в то время как сопротивление переноса заряда увеличивается в 2 раза. Полученные результаты открывают возможность получения диагностических систем для определения вирусных частиц в растворах¹.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта РФФИ для молодых ученых № 14-03-31817_мол_а

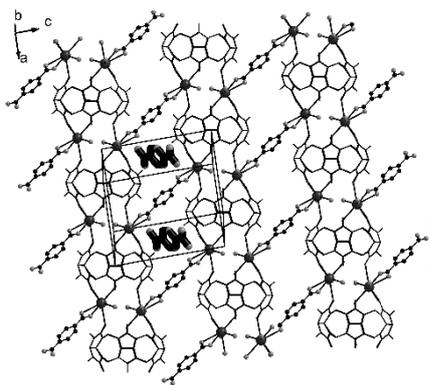
КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ БАРИЯ И КУКУРБИТ[6]УРИЛА

Е.А. Коваленко

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Россия,
630090, г. Новосибирск, пр. акад Лаврентьева д.3
e-mail: e.a.kovalenko@niic.nsc.ru*

Изучены реакции хлорида бария, кукурбит[6]урилы (CB[6], $C_{36}H_{36}N_{24}O_{12} \cdot 10H_2O$) и терефталевой кислоты (H_2bdc) в водных, органических и смешанных растворах при варьировании pH и температуры.

Супрамолекулярные соединения: 1D $[Ba_2(\mu-OH)_2(H_2O)_6CB[6]](bdc) \cdot 37H_2O$ (I), 2D $[Ba_2(bdc)CB[6](H_2O)_6]bdc \cdot 12H_2O$ (II) и двухпалубный сэндвич с островной структурой $[Ba_2(\mu-H_2O)_4(H_2O)_4(dmf)_2(CB[6])_2][Ba(bdc)(H_2O)_5]_2(bdc)_2 \cdot 0.5H_2bdc \cdot 25H_2O$ (III) получены в результате нагревания ($95^\circ C$) в течение 12 часов водного раствора $BaCl_2$, H_2bdc и CB[6] в присутствии Net_3 . Соединения получены впервые, охарактеризованы методами рентгеноструктурного, рентгенофазового, элементного, термогравиметрического анализов и ИК-спектроскопии.



В кристаллической структуре соединения II полимерные цепи, состоящие из моноядерных комплексов бария (КЧ=9) и CB[6], соединены лигандами-линкерами bdc^{2-} , тем самым образуется двухмерная (2D) сетка (см. рис.). В кристалле слои смещены друг относительно друга так, что образуются полости, занятые анионами bdc^{2-} и молекулами кристаллизационной воды.

Таким образом, показана возможность использования супрамолекулярного подхода для выделения координационных полимеров на основе комплекса бария и CB[6] из водного раствора.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента РФ МК-

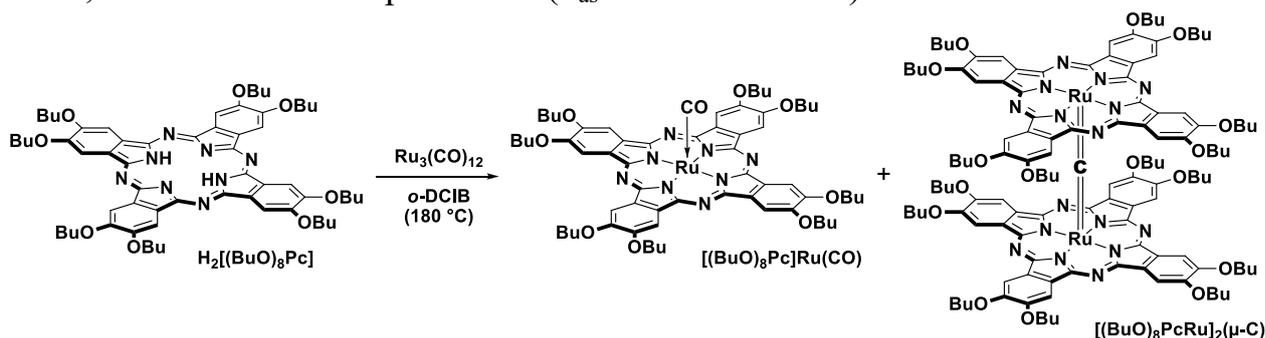
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента РФ МК-2514.2014.3

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ Ru(II) и Ru(IV)

А.П. Кройтор¹, А.Г. Мартынов², Л. И. Демина³, Ю.Г. Горбунова^{2,3},
А.Ю. Цивадзе^{2,3}

¹ Химфак МГУ им. М.В. Ломоносова; ² ИФХЭ РАН; ³ ИОНХ РАН.
e-mail: Martynov.Alexandre@gmail.com, yulia@igic.ras.ru

С целью разработки высокоэффективного метода направленного получения фталоцианинатов рутения впервые была исследована реакция взаимодействия окта-бутоксифталоцианина $H_2[(BuO)_8Pc]$ с карбонилем рутения $Ru_3(CO)_{12}$ в кипящем *o*-дихлорбензоле (т.кип. 180 °С). В результате гелепроникающей хроматографии из реакционной массы был выделен монофталоцианинат рутения(II) с аксиально-координированной молекулой CO ($\nu^{CO} = 1939 \text{ см}^{-1}$) – $[(BuO)_8Pc]Ru(CO)$ (выход – 66%). Проведение реакции в данных условиях впервые позволило также получить μ -карбидо-димер фталоцианината рутения(IV) $[(BuO)_8PcRu](\mu-C)$ (выход – 19%). Образование данного комплекса было подтверждено методами масс-спектрометрии MALDI TOF MS, ЯМР, а также ИК-спектроскопии ($\nu_{as}^{Ru=C=Ru} 1013 \text{ см}^{-1}$).



Мономерный комплекс $[(BuO)_8PcRu](CO)$ и димер $[(BuO)_8PcRu]_2(\mu-C)$ скорее всего образуются в реакции $H_2[(BuO)_8Pc]$ с $Ru_3(CO)_{12}$ параллельно. Можно предположить, что в результате термоллиза $Ru_3(CO)_{12}$ в *o*-ДХБ образуются промежуточные реакционно-способные карбидные кластеры, которые при взаимодействии с фталоцианином образуют μ -карбидо-димер.

Следует отметить, что возможность получения μ -карбидо-димера фталоцианината рутения в одну стадию из свободного фталоцианина показана в данной работе впервые. Ранее было показано, что μ -карбидо-димер незамещенного фталоцианината рутения $[RuPc]_2(\mu-C)$ может быть получен при реакции предварительно-синтезированного комплекса $H[Ru(Cl)_2Pc]$ с КОН и хлороформом в кипящем изопропанол.

Благодарность: Работа выполнена при финансовой поддержке программы РАН 1.17П «Научные основы создания новых функциональных материалов».

АГРЕГАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ХЛОРИНА e₆ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

А.С. Курносов¹, М.А. Градова², А.В. Лобанов²

¹ФГБОУ ВПО Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, 119571, Москва, просп. Вернадского, 86

²ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4; e-mail: avlobanov@mail.ru

Производные природных хлоринов находят широкое медицинское применение в качестве современных фотосенсибилизаторов (ФС) для фотодинамической терапии и фотоинактивации патогенных микроорганизмов. Однако основной проблемой при использовании данных соединений на практике является их агрегационная неустойчивость в водных растворах и склонность к самопроизвольной ассоциации, связанная с амфифильным характером молекул ФС и сопровождающаяся тушением флуоресценции и снижением эффективности генерации синглетного кислорода. Поэтому на сегодняшний день проблема стабилизации мономерной формы ФС в водных микрогетерогенных средах остается весьма актуальной.

Нами изучено агрегационное поведение бис-*N*-метил-*D*-глюкаминовой соли хлорина e₆ (Хле₆) в водных средах, содержащих различные полиэлектролиты. Стабилизация Хле₆ (10⁻⁵ М) в мономерной форме была достигнута при использовании природного поликатиона *N,N*-бис(3-аминопропил)бутана-1,4-диамина с концентрацией 10⁻⁵-10⁻² М в водных растворах при рН 5-7. Среди неорганических полиэлектролитов наибольшее влияние на агрегационное состояние Хле₆ оказывают продукты гидролиза солей алюминия в водных растворах с концентрацией соли 10⁻⁴-10⁻³ М. При этом одновременно наблюдается уширение и гипсохромный сдвиг в полосе Core ($\lambda_B = 390$ нм) и существенное снижение экстинкции в Q-полосе хромофора ($\lambda_Q = 668$ нм), связанное с формированием Н-агрегатов. В растворах солей, не подверженных гидролизу, при аналогичных значениях рН и ионной силы подобный эффект не наблюдался. Присутствие в растворе полифосфат-анионов также не оказывало заметного влияния на агрегационное поведение Хле₆. Полученные данные позволяют предположить природу межмолекулярных сил, ответственных за образование координационных комплексов Хле₆.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 15-03-03591).

АГРЕГАЦИЯ ФТАЛОЦИАНИНОВ В КОМПЛЕКСАХ С БИОСОВМЕСТИМЫМИ ПОЛИМЕРАМИ И НАНОЧАСТИЦАМИ

Г.С. Ларионова¹, А.В. Лобанов¹, В.А. Илатовский¹, М.Я. Мельников²,
И.Б. Мешков³, А.М. Музафаров³

¹ИХФ РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4; e-mail: avlobanov@mail.ru

²МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Российская Федерация,
119991, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3.

³ИСПМ РАН, 117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70

Для получения водорастворимых форм d^0 - и d^{10} -металлофталочининов (МРС, где М – AlCl, Mg, Zn) были разработаны их супрамолекулярные комплексы на основе биосовместимых полимеров (поли-*N*-винилпирролидона (ПВП), полиэтиленгликоля, сополимера молочной и гликолевой кислот) и наночастиц кремнезема (НЧК) диаметром 60 нм. Выявлена способность МРС к образованию агрегатов разных типов в супрамолекулярных системах, что приводит к изменению фотофизических и фотохимических свойств металлокомплексов. Тип агрегации прежде всего определяется степенью окисления и координационными свойствами центрального иона металла. Показано, что H-агрегаты МРС проявляют селективную фотоактивность в переносе электрона на O₂ с образованием АФК (триплет-триплетный перенос энергии и флуоресценция невозможны). Мономеры и J-агрегаты МРС флуоресцируют, а также могут участвовать в триплет-триплетном переносе энергии с образованием ¹O₂. Размеры J-агрегатов МРС составляют 20-40 нм. J-Агрегаты по спектральным свойствам ($\lambda_{\text{abs}}(\text{MPC}) = 740\text{-}830$ нм, $\tau(^1\text{MPC}) = 0.7$ мс) соответствуют требованиям к фотосенсибилизаторам, а их спектры флуоресценции имеют полосу при 750 нм. Данные результаты позволяют использовать супрамолекулярные системы с агрегированными МРС в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии и диагностики при ряде заболеваний.

На базе ИМБП РАН была проведена сравнительная характеристика эффективности фотодинамического воздействия агрегатов МРС в комплексах с ПВП и НЧК с использованием клеточной модели на основе мультипотентных мезенхимных стромальных клеток. Показано, что наибольшей тропностью к клеткам обладает AlClPC с НЧК. Облучение клеток, накопивших МРС, приводило к генерации АФК и последующей гибели путем апоптоза. Использование МРС в составе супрамолекулярных комплексов позволило существенно снизить эффективную концентрацию (дозу) фотосенсибилизатора и повысить цитотоксический эффект фотодинамического воздействия.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 15-03-03591).

СИНТЕЗ НЕСИММЕТРИЧНЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФРАГМЕНТЫ 1,10-ФЕНАНТРОЛИНА

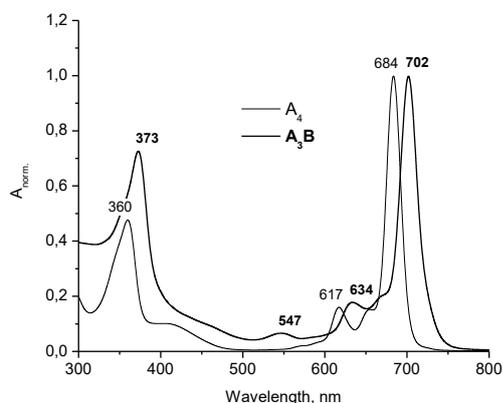
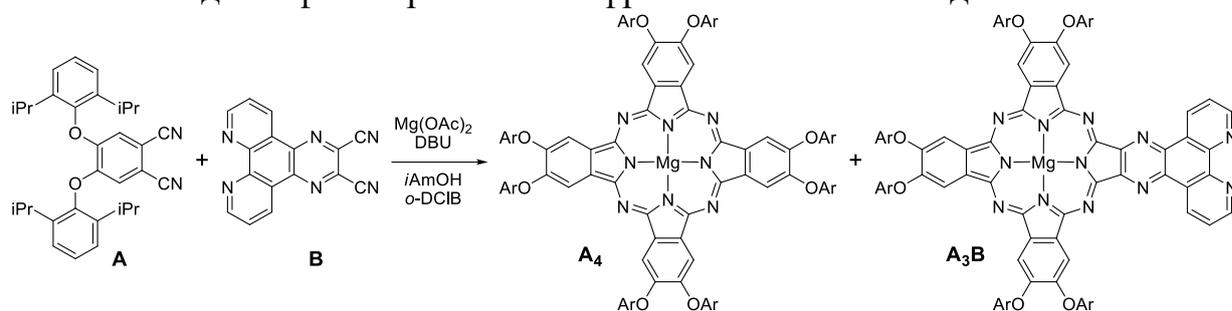
А.Г. Мартынов¹, Ю.Г. Горбунова^{1,2}, А.Ю. Цивадзе^{1,2}

1. ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский пр., 31, стр. 4,
Martynov.Alexandre@gmail.com

2. ИОНХ РАН, 119991, Москва, Ленинский пр., 31, yulia@igic.ras.ru

С целью получения новых несимметричных фталоцианиновых систем – молекулярных блоков полифункциональных супрамолекулярных материалов – была исследована реакция кросс-конденсации 4,5-ди(2,6-диизопропилфенокси)фталонитрила (**A**) и пиазино[2,3-*f*][1,10]фенантролин-2,3-дикарбонитрила (**B**) в присутствии ионов магния в качестве темплата.

Было показано, что в результате взаимодействия смеси динитрилов **A** и **B** в мольном соотношении 3:1 в присутствии $Mg(OAc)_2$ и DBU в кипящей смеси изоамилового спирта и *o*-дихлорбензола образуется смесь продуктов, содержащая симметричный фталоцианин состава **A₄** и целевой несимметричный комплекс **A₃B**. Благодаря значительной разнице в полярности эти комплексы разделяются с использованием колоночной хроматографии на SiO_2 . Интересно отметить, что образование комплексов более чем с одним фенантролиновым фрагментам не наблюдалось.



Показано, что при переходе от **A₄** к **A₃B** за счет расширения ароматической системы происходит bathochromное смещение Q-полосы в ЭСП комплексов в $CHCl_3$ с 684 до 702 нм, а также появление новой полосы при 547 нм. Квантово-химические расчеты TDDFT свидетельствуют о том, что данная полоса соответствует переносу заряда за счет электронного перехода с ВЗМО, локализованной на фталоцианине на орбиталь ВЗМО+2, локализованную на фенантролиновом фрагменте.

Локализованной на фталоцианине на орбиталь ВЗМО+2, локализованную на фенантролиновом фрагменте.

Благодарность: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта МК-3230.2015.3

ОРГАНИЧЕСКИЕ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИЕ ДИОДЫ НА ОСНОВЕ БЕНЗОИЛБЕНЗОАТА И ПАРАЭТИЛОКСИБЕНЗОАТА ТЕРБИЯ(III)

А.А. Николаев, Ф.А. Колоколов

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар
map_kompass@mail.ru*

В настоящее время активно ведутся исследования, направленные на поиск новых менее энергоемких источников освещения и средств отображения информации. Возможным решением данной проблемы может являться получение органических светоизлучающих диодов (ОСИД). ОСИД представляет собой сложную структуру, состоящую из нескольких слоев толщиной до 100 нм. В качестве основного электролюминесцентного слоя могут применяться различные материалы, в том числе и комплексные соединения лантаноидов.

Нами были получены органические светоизлучающие диоды (ОСИД) на основе комплексов тербия(III) с параэтилоксибензойной (ПРЕВ) и бензоилбензойной кислотами (НВBenz), допированных в полимерную матрицу PVK (поли(N-винилкарбазола)).

Была отработана методика нанесения тонких пленок полимера PVK, допированного комплексом тербия(III), на поверхность стеклянной подложки, покрытой оксидом индия олова (ITO). Нанесение производилось методом центрифужного полива, качество поверхности пленок контролировалось с помощью атомно-силовой микроскопии.

На полученные пленки наносили алюминиевый катод, в результате чего получали ОСИД структуры ITO/PVK:комплекс/Al. Из вольт-амперных характеристик полученных диодов установлено, что напряжение открытия для диода на основе Tb(BBenz)₃ (2,5 В) значительно ниже, чем для диода на основе Tb(PEB)₃ (4,5 В). Однако полученные диоды достаточно быстро деградировали, а в ОСИД на основе Tb(PEB)₃ при достижении едва заметной электролюминесценции происходил пробой и они прекращали функционировать. В связи с этим было решено отказаться от дальнейшей работы с комплексом Tb(PEB)₃, а в OLED на основе Tb(BBenz)₃ ввести дополнительный инжектирующий дырки слой полиэтилендиоксифена (PEDOT). Полученный таким образом ОСИД обладал структурой ITO/PEDOT/PVK:Tb(BBenz)₃/Al. Для него так же была изучена вольт-амперная характеристика, из которой видно, что двухслойный диод обладает большим диапазоном рабочих напряжений и меньшей силой тока при малых напряжениях (2-7 В) по сравнению с аналогичным однослойным диодом.

ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ БАКТЕРИОПУРПУРИНИМИДА И НАНОЧАСТИЦ КРЕМНЕЗЕМА: СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА¹

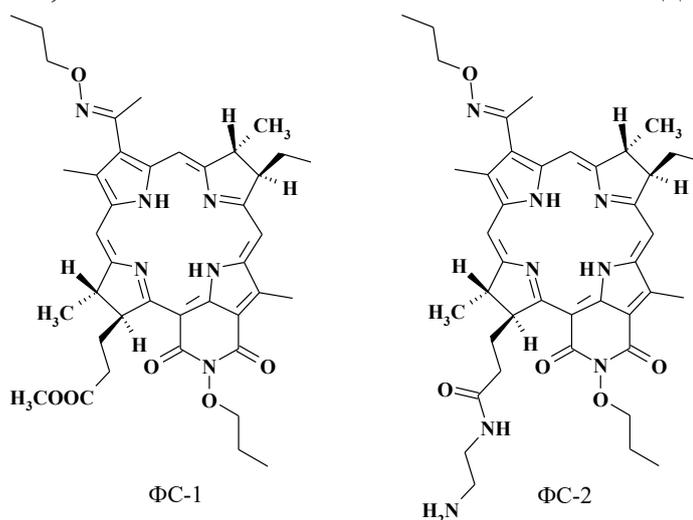
М.А. Грин¹, И.В. Пантюшенко¹, А.В. Лобанов², П.В. Островерхов¹,
М.Я. Мельников³, А.Ф. Миронов¹

¹МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 119571, Москва, просп. Вернадского, 86

²ИХФ РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4

³МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3.

В работе описан синтез производных бактериопурпуринамида, осуществлена их иммобилизация на нанодисперсных частицах кремнезема (НЧ) диаметром 60 нм и изучены фотофизические свойства полученных модифицированных наночастиц. В качестве фотосенсибилизаторов (ФС) было выбрано лидерное соединение (ФС-1), хорошо зарекомендовавшее себя в ходе биологических испытаний, а также его аналог с остатком этилендиамина (ФС-2).



Для полученных водорастворимых супрамолекулярных комплексов бактериопурпуринамида и НЧ (ФС-НЧ-1 и ФС-НЧ-2), были определены излучательные времена жизни возбужденных состояний, а также значения квантового выхода генерации синглетного кислорода. Таким образом, была оценена фотодинамическая активность наноструктурированных фотосенсибилизаторов как потенциальных средств для фотодинамической терапии новообразований.

¹ Работа поддержана грантами РФФИ № 15-03-03591, № 14-03-00503, № 13-03-00577.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ФТОРИДА ТЕРБИЯ(III), МОДИФИЦИРОВАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

В.А. Перетертов, Ф.А. Колоколов

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар
v.peretyortov@gmail.com*

Фториды лантаноидов относятся к классу ионных неорганических соединений и представляют собой нерастворимые в воде наноразмерные образования. Эти соединения можно получить путем реакцией ионного обмена в растворе, причем сначала происходит образование первичных наночастиц, способных к самосборке с образованием микроразмерных агрегатов, размеры и морфология которых во многом зависят от условий их получения. Так, например, фторид европия(III) представляет собой агрегаты торообразной формы средним размером 300x50нм [1].

Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, в частности наличию собственной люминесценции у фторида тербия(III) и европия(III), проявляемый к ним в последнее время интерес неудивителен. Их собственную люминесценцию можно усилить в несколько раз, подвергнув наночастицы процессу модифицирования органическими лигандами. Последнее также может быть использовано для стабилизации и уменьшения агрегации первичных наночастиц.

В нашей работе было проведено получение по единой методике образцов фторида тербия, агрегаты которого имеют “арахисообразную” [2] форму средним размером 650x200нм. В качестве модификаторов использовались антралиловая (HAntr), ацетилсалициловая (HAcSal) и лимонная (H₃Cit) кислоты. Последняя была выбрана в качестве модификатора сравнения.

Был установлен следующий ряд интенсивности люминесценции: TbF₃xAcSal >> TbF₃xCit > TbF₃ >> TbF₃xAntr, причем в случае антранилата люминесценция тушилась полностью. Исследование TbF₃xAcSal с помощью сканирующего электронного микроскопа показало, что образец состоит из “шестернеподобных” агрегатов средних размеров 500x400нм.

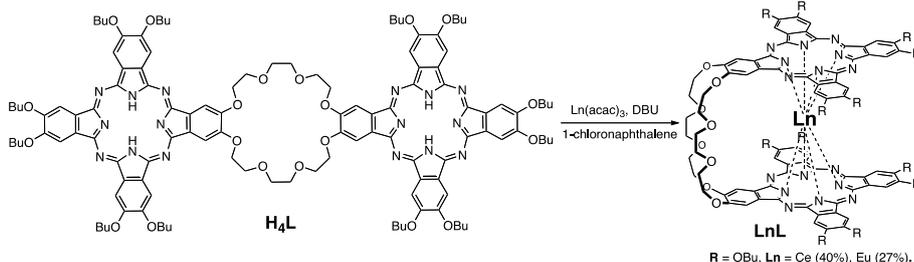
1. Safronikhin A. et al. Formation of complexes on the surface of nanosized europium fluoride // Colloids and Surfaces A: Phys.-Chem. and Engineering aspects. 2011. №8. с. 1552-1556.
2. Wang Zhenling et al. Synthesis and photoluminescent properties of water-soluble TbF₃ nanoparticles // Journal of rare earths, vol.29, No.11 Nov. 2011, P.1018-1021.

НОВЫЙ ТИП СЭНДВИЧЕВЫХ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ ЛАНТАНИДОВ

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

ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4.

Разработка подходов к получению несимметричных фталоцианинов открывает возможности для направленного изменения электронного строения и координационных характеристик получаемых лигандов. В случае сэндвичевых фталоцианинатов лантанидов изменение межпалубного π - π -взаимодействия позволяет тонко настраивать внутримолекулярные электронные взаимодействия. Это может быть достигнуто как варьированием размера лантанида, так и введением мостикового фрагмента между палубами димерного связанного комплекса, что приводит к специфическому искажению ароматической плоскости макроцикла, а также стабилизации заслоненной конформации, нехарактерной для несвязанных сэндвичевых фталоцианинатов. Задачей данной работы являлась разработка метода синтеза сэндвичевых комплексов лантанидов с димерным фталоцианином, связанным фрагментом 24-краун-8. [1]



Взаимодействие свободного димерного лиганда H_4L с избытком ацетилацетоната лантанида в присутствии основания в 1-хлорнафталине привело к образованию целевых комплексов церия и европия. Эти соединения являются первыми представителями нового типа сэндвичевых комплексов лантанидов, в которых фталоцианиновые палубы связаны между собой с помощью полиэфирной цепи. Полученные соединения охарактеризованы методами ЭСП и MALDI-TOF масс-спектрометрии, а также спектроскопии 1H -ЯМР в случае комплекса церия. Полученные соединения обладают существенным сольватохромизмом, что указывает на высокую поляризуемость π -системы комплекса. Изменение полярности растворителя приводит к значительным изменениям электронного спектра поглощения, что подтверждает существенную перестройку граничных орбиталей молекулы и может быть использовано для направленного переключения их состояний.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-03-90418_Укр_а.

1. Birin K. P., Chugunov V. N., et al., *Macroheterocycles*, **2014**, 7, 153–161.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КЕТО-ЕНОЛЬНОЙ ТАУТОМЕРИИ ДИФИЛЬНЫХ β -ДИКЕТОНОВ

И.Н. Репина, М.Е. Соколов, Е.А. Степаниденко, М.С. Ляшенко

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

На сегодняшний день β -дикетоны являются одними из наиболее хорошо изученных классов органических лигандных систем, вследствие их способности образовывать устойчивые координационные соединения с d- и f-металлами. При этом возможность различных структурных модификации молекул простейших β -дикетонов показывает широкие перспективы применения их в качестве объектов построения супрамолекулярных ансамблей [1]. В данном контексте, особый интерес вызывают амфифильные β -дикетоны и их комплексные соединения (КС) с редкоземельными элементами (РЗЭ), вследствие возможности получения на их основе тонкопленочных 2D-упорядоченных люминесцентных материалов.

Процесс комплексообразования β -дикетонов существенно зависит от их кислотно-основных свойств, на которые в свою очередь влияют строение молекулы лиганда, природа растворителя и значение pH раствора [2]. В связи с этим целью работы являлось изучение процессов кето-енольной таутомерии и депротонирования молекул дифильных β -дикетонов: гексадецилацетоацетата (ЛI) и 3-ацетилнонандекан-2,4-диона (ЛII), методом электронной спектроскопии.

Полученные значения приближенных констант депротонирования дифильных β -дикетонов равны $15,0 \pm 0,1$ и $13,45 \pm 0,1$ для ЛI и ЛII соответственно. Сравнение pK_a^H лигандов с константой депротонирования ацетилацетона, определенной в наиболее близких условиях ($11,81 \pm 0,1$), показывает, что pK_a^H (асас) < pK_a^H лигандов, что указывает на их менее кислую природу.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 14-03-32008 мол_а и 14-03-00830 А.

1. Bray D. J., Clegg J.K., Lindoy L.F., Schilter D. Self-assembled metallo-supramolecular systems incorporating β -diketone motifs as structural elements // *Advances in inorganic chemistry*. 2007. V. 59. P. 1-37.
2. Нейланд О.Я., Страдынь Я.П., Силиньш Э.А. и др. Строение и таутомерные превращения β -дикарбонильных соединений. Рига., 1977.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ S-F-КРАУНФТАЛОЦИАНИНАТОВ В РАСТВОРАХ МЕТОДАМИ СТАЦИОНАРНОЙ И КИНЕТИЧЕСКОЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

С.С. Смола¹, Н.Н. Семенишин¹, Ю.Г. Горбунова^{2,3}, Н.В. Русакова¹,
Н.П. Ефрюшина¹, Г.Л. Камалов¹, Цивадзе А.Ю.^{2,3}

¹ *Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, Украина, Одесса, 65080, Люстдорфская дорога, 86, lanthachem@ukr.net*

² *ИФХЭ РАН, Москва, Россия, tsiv@phycbe.ac.ru*

³ *ИОНХ РАН, Москва, Россия, yulia@igic.ras.ru*

Современные медицинские, информационные технологии, безопасность и другие приоритетные направления науки требуют разработки новых материалов, способных к излучению света в заданном диапазоне спектра. Комплексы лантанидов с тетрапиррольными макроциклами (такими как порфирины, фталоцианины, корролы) являются одними из перспективных для создания подобного рода материалов. Это связано с характеристичным, интенсивным поглощением и излучением света в широком спектральном диапазоне.

В работе представлены результаты исследования спектров молекулярной флуоресценции и 4f-люминесценции растворов супрамолекулярных гетероядерных сэндвичевых краунфталоцианинатов лантанидов (Er(III), Yb(III) и Y(III)), содержащих в своем составе ионы калия. Во фталоцианинатах эрбия и иттербия была обнаружена 4f-люминесценция соответствующих лантанидов. Титрование ионами калия растворов эрбий-содержащих комплексов практически не влияет на интенсивность сигнала. При титровании иттербий-содержащих образцов в случае комплекса «асимметричного строения» [(Pc)Yb((15C5)Pc)Yb((15C5)Pc)] увеличение 4f-люминесценции незначительно, в то время как для «симметричного» [(Pc)Yb((15C5)Pc)Yb(Pc)] наблюдается увеличение сигнала более чем в 5 раз. В случае комплексов иттрия при титровании раствора [(Pc)Y((15C5)Pc)Y(Pc)] ацетатом калия квантовый выход флуоресценции несколько увеличивается и при этом наблюдается небольшой батохромный сдвиг полосы флуоресценции ($\Delta\lambda = 8-12$). В случае титрования раствора комплекса иттрия «асимметричного строения» наблюдается биэкспоненциальная зависимость кинетики затухания флуоресценции.

В работе также проведено сравнение люминесцентных характеристик сэндвичевых фталоцианинатов лантанидов с соответствующими лантанид-содержащими комплексами порфиринов и корролов.

Работа выполнена при финансовой поддержке совместного российско-украинского проекта РФФИ (14-03-90418_Укр_а) и НАНУ (0114U001963).

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ДИСПЕРСИЙ ГРАФЕНА В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Е.В. Селиверстова, Н.Х. Ибраев, Р.Х. Джанабекова

Институт молекулярной нанопотоники, Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, 100028, Караганда, Университетская 28

Исследована способность графена формировать стабильные дисперсии в различных растворителях. В качестве исследуемых соединений были выбраны однослойный оксид графена (SLGO) (Cheartubes, USA) и восстановленный оксид графена (rSLGO). Дисперсии графена были приготовлены в ацетоне, хлороформе, тетрагидрофуране (ТГФ) и диметилформамиде (ДМФ) (Sigma-Aldrich). Размер частиц в растворах определяли методом динамического рассеяния света с помощью анализатора Zetasizer nano (Malvern). Спектры поглощения и пропускания исследуемых образцов исследовали на спектрометре SOLAR CM2203.

Установлено, что при длительной обработке растворов SLGO ультразвуком происходит уменьшение размеров частиц с 2,5 мкм до 1,8 мкм для ТГФ и ДМФ, и с 1,1 мкм до 750 нм для ацетона и хлороформа. При этом, для всех растворителей, размеры частиц практически не изменяются после 30 мин диспергирования. При тех же условиях диспергирования rSLGO в THF и хлороформе было обнаружено, что после обработки ультразвуком размер листов графена варьируется от 200 до 300 нм, причем преобладают частицы с размером 295 нм (около 30%), 342 нм (26%) и 255 нм (19%). Остальные частицы имеют размер в пределах 400-500 нм. Дальнейшее увеличение длительности обработки практически не влияет на изменение размеров частиц rSLGO.

Стабильность дисперсий графена была изучена путем измерения оптической плотности растворов через различные промежутки времени. Для растворов SLGO в ДМФ и ТГФ было показано, что оптическая плотность уменьшается незначительно в течении 48 часов, тогда как в ацетоне SLGO выпадает в осадок после 18 часов. Самые нестабильные дисперсии были получены для хлороформа – оксид графена осаждался на дно кюветы в течение 1 часа после приготовления. Оптическая плотность растворов rSLGO в THF в течении 24 изменилась на 20% – от 1,4 до 1,2. В дальнейшем уменьшение оптической плотности раствора во времени происходит более медленно, и она практически не изменяется в течении последующих 24 часов. В хлороформе в течении 24 часов D изменилась незначительно – от 0,7 до 0,6. В дальнейшем происходит уменьшение оптической плотности раствора во времени.

**ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА
ПРИПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ СФОРМИРОВАННОГО
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРОЙ КЛОЗО-БОРАТНЫЕ
АНИОНЫ $B_nH_n^{2-}$ ($n = 10, 12$)/СИЛИКАТЫ НАТРИЯ**

**В.К. Скачкова, Л.В. Гоева *, А.В. Грачев, В.В. Авдеева*,
Е.А. Малинина*, А.Ю. Шаулов, А.А. Берлин, Н.Т. Кузнецов***

*ИХФ РАН, Россия, Москва
* ИОНХ РАН, Россия, Москва*

Методами ТГА, ДСК и ИК-спектроскопии исследованы термоокислительные свойства супрамолекулярных структур, полученных за счет многоцентровых связей при взаимодействии силикатов натриевого жидкого стекла (ЖС) с анионами $B_nH_n^{2-}$ ($n = 10, 12$). Ранее было показано, что на воздухе в диапазоне температур 300-500°C часть анионов $B_{10}H_{10}^{2-}$, входящих в состав системы ЖС/ $B_{10}H_{10}^{2-}$ подвергается окислению, сопровождающемуся высоким экзотермическим эффектом. При этом на поверхности образца формируется борсиликатная структура, препятствующая диффузии кислорода в его объем и окислению $B_{10}H_{10}^{2-}$ [1]. Образцы, защищенные покрытием, обладают термической и деформационной устойчивостью по данным ТГА и ТМА вплоть до 600°C.

По данным ДСК процесс окисления в системе ЖС/ $B_{10}H_{10}^{2-}$ содержащей от 13 до 35 масс % аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$, характеризуется одним экзоэффектом с $T_{\text{макс}} = 358-344^\circ\text{C}$. Для соответствующих систем, на основе более стабильного аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$, наблюдаются 2 экзоэффекта с $T_{\text{макс}}$ в диапазоне 320-340 и 475-480 °C, при этом тепловые эффекты существенно ниже по сравнению с системой ЖС/ $B_{10}H_{10}^{2-}$. Уменьшение ΔH от 1600 для аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$ до 256 и 442 Дж/г для каждого экзоэффекта супрамолекулярной структуры на основе $B_{12}H_{12}^{2-}$ наблюдается при содержании анионов $B_nH_n^{2-} \approx 35\%$. Термообработка до 500°C данной системы ЖС/ $B_{12}H_{12}^{2-}$ приводит к формированию менее эффективного по отношению к диффузии кислорода приповерхностного «защитного» слоя. Термомеханические исследования показали, что при оптимальном соотношении компонентов ЖС/ $B_nH_n^{2-}$ особенности процесса термоокисления в приповерхностном слое делают возможным эксплуатацию материалов на их основе при $T \geq 600^\circ\text{C}$, соответствующей термической устойчивости $B_nH_n^{2-}$ в инертной среде.

Исследованные системы перспективны для разработки обогащенных бором высоко теплостойких нейтронозащитных материалов и покрытий.

Литература: Скачкова В.К., Гоева Л.В., Грачев А.В., Авдеева В.В., Малинина Е.А., Шаулов А.Ю., Берлин А.А., Кузнецов Н.Т. // Неорг. мат. 2015. Т. 51. № 5. С. 554.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №17 «Научные основы создания новых функциональных материалов».

QSPR АНАЛИЗ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ РЯДА АЗОТИСТЫХ МЕЗО- И МАКРОГЕТЕРОЦИКЛОВ

С.С. Смола¹, Н.Н. Семенишин¹, Ю.Г. Горбунова^{2,3},
В.Е. Кузьмин¹, А.А. Явовольский¹, Ю.Э. Иванов¹, Л.М. Огниченко¹,
Г.Л. Камалов¹, А.Ю. Цивадзе^{2,3}, Н.В. Русакова¹

¹ Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,
Украина, Одесса, 65080, Люстдорфская дорога, 86, lanthachem@ukr.net

² ИФХЭ РАН, Москва, Россия, tsiv@phycbe.ac.ru

³ ИОНХ РАН, Москва, Россия, yulia@igic.ras.ru

Дизайн новых типов полидентатных макрогетероциклических лигандов, способных образовывать комплексы с нейтральными молекулами и заряженными частицами, способствует разработке новых каталитических систем, сочетающих преимущества металлокомплексных и межфазных катализаторов, а также получению новых данных о взаимодействии между структурой и свойствами органических и координационных соединений. В этом плане несомненный интерес представляет изучение новых подантов и макрогетероциклических соединений, включающих в своем составе фрагмент бензимидазольного гетероцикла. Применение математических подходов для количественной оценки связи физико-химических свойств металлокомплексов с природой лигандов, несомненно, является актуальным.

Для формирования базы данных в данной работе были использованы 94 соединения, для 79 из которых известны данные квантового выхода флуоресценции в метаноле или ДМФА и для 13 соединений - данные по времени жизни фосфоресценции в метаноле. В сформированную выборку входят 13 производных 6-метилпиримидин-4(3Н)-она, 22 производных имидазола и 44 производных тетрапиррольных макрогетероциклов (порфирины и краунфталоцианины). Для всех исследованных соединений проведен конформационный поиск методом ММ+. Для энергетически выгодных конформаций соединений дополнительно проведена оптимизация в рамках полуэмпирического квантово-химического метода РМ3. Для конечных структур проведен расчет энергий граничных молекулярных орбиталей (НОМО/LUMO), дипольного момента и ряда других интегральных структурных параметров (дескрипторов). Установлено, что среди основных физико-химических факторов на квантовый выход флуоресценции в большей степени влияют электростатические факторы (52%), типы атомов (32%) и липофильность (10%).

Работа выполнена при финансовой поддержке совместного российско-украинского проекта РФФИ (14-03-90418_Укр_а) и НАНУ (0114U001963).

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ДВУХПАЛУБНЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ ЛАНТАНИДОВ ($Ln = Lu, Yb, Er, Ho$) – ОСНОВА БИОСЕНСОРНЫХ УСТРОЙСТВ

Е.В. Солина¹, А.В. Лобанов¹, Г.А. Громова¹, Н.А. Рубцова¹, Ю.Г. Горбунова^{2,3},
А.Ю. Цивадзе^{2,3}

¹ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4; e-mail: avlobanov@mail.ru

²ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071, Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4

³ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119991, Москва, Ленинский просп., 31

Двухпалубные фталоцианиновые комплексы лантанидов обладают высокой стабильностью, интенсивным поглощением в области 630-750 нм и могут быть использованы в различных технологических и биомедицинских приложениях. Двухпалубные фталоцианины растворимы в узком ряду растворителей и нерастворимы в воде, поэтому нами были разработаны способы получения водорастворимых супрамолекулярных комплексов на основе двухпалубных фталоцианинов лантанидов. В качестве солюбилизаторов были использованы макромолекулярные структуры (белки, полимеры, хитозан), надмолекулярные структуры (мицеллы) и наноразмерный кремнеземом.

Супрамолекулярные комплексы двухпалубных фталоцианинов характеризуются высокими значениями константы связывания. В растворах полимеров наблюдается полная или частичная нейтрализация отрицательного заряда исходной анионной формы металлокомплекса. Аналогичное поведение выявлено для металлокомплексов в составе мицелл. Редокс-отклик, приводящий к изменению спектральной картины, можно рассматривать в качестве прототипа сенсорной системы. Монотонные концентрационные зависимости выявлены для альбумина, гемоглобина, пероксидазы и наночастиц кремнезема. Получены пленки из поливинилпирролидона и поливинилового спирта, содержащие двухпалубные фталоцианины Lu и Yb, для которых также показаны сенсорные свойства.

Специфическое поведение двухпалубных фталоцианиновых комплексов лантанидов представляет интерес для биомедицинской диагностики и количественного определения нанообъектов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 15-03-03591), программы Президиума РАН № 28 и Ведущей научной школы (грант № 5226.2014.3).

СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ КОМПЛЕКСОВ ВКЛЮЧЕНИЯ СТИРИЛОВЫЙ КРАСИТЕЛЬ - КУКУРБИТ[7]УРИЛ С УЧЕТОМ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ МОД

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-химического метода DFT (функционал PBE, трехэкспонентный базис, программа Priroda Д. Н. Лайкова) проведено исследование свободных колебаний комплексов кукурбит[7]урилла (CB[7]) с дикатионами стироловых красителей (СК), различающихся длиной аммоноалкильного N-заместителя. На основе полученных данных рассчитаны: F_i - свободная энергия колебательного движения атомов молекулы (где i – номер осцилляционной моды), E_i - энергия и S_iT - энтропийный вклад в свободную энергию для трех СК, CB[7] и их комплексов включения.

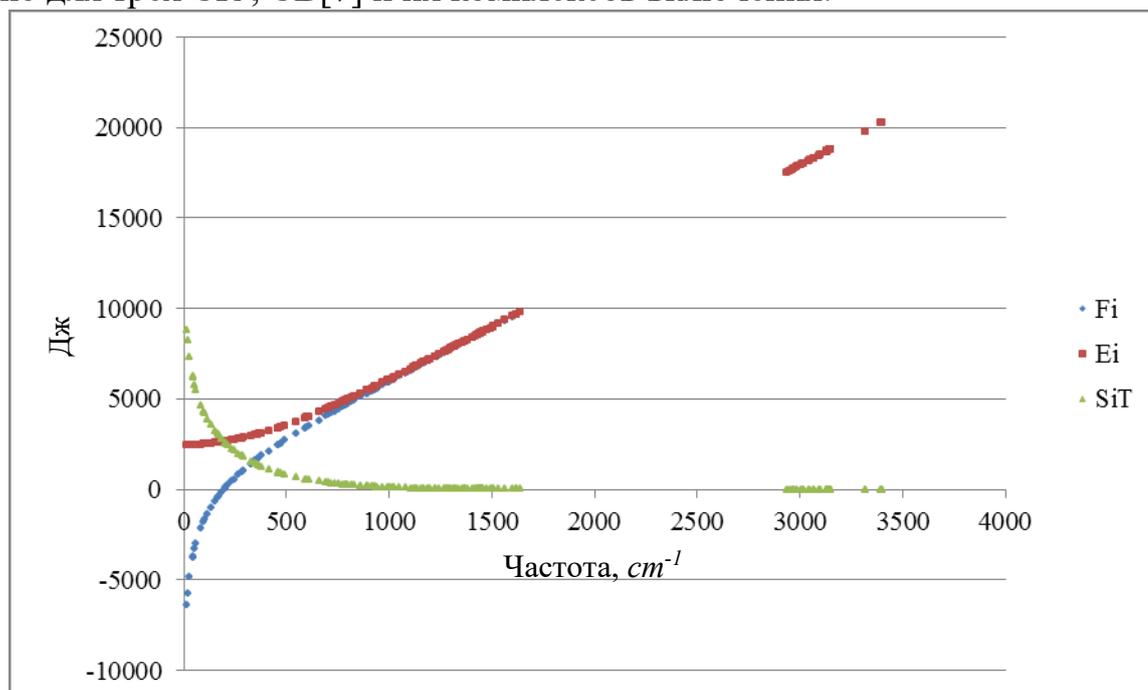


Рис. 1. Зависимость F_i, E_i, S_iT от частот свободных колебаний молекул комплекса 1-(2-аммониоэтил)-4-[(E)-2-(3,4-диметоксифенил)-этил-]-пиридиний@CB[7]

Данные графики показывают относительный вклад колебательных мод с разной частотой в полные значения F, E, ST для трех типов СК, кукурбитурилла и их комплексов. Вклад нулевой энергии растет пропорционально частоте колебаний, а энтропийный вклад максимален для малых частот и практически равен нулю для больших ($\frac{h\nu}{kT} \gg 1$) частот.

ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ РЕГИСТРАЦИИ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНОК НА ПРОЗРАЧНЫХ ПЛОСКОПАРАЛЛЕЛЬНЫХ ПЛАСТИНАХ

С.Д. Стучебрюков, А.В. Шокуров, С.Л. Селектор, В.В. Арсланов

ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4, sofs@list.ru

Для эффективного использования электронной спектроскопии поглощения при изучении ультратонких пленок на прозрачных подложках необходимо учитывать специфику таких оптических систем. В работе теоретически проанализированы особенности регистрации спектров поглощения при отражении и спектров пропускания ультратонких пленок, нанесенных на прозрачные плоскопараллельные полированные пластины. Для таких систем возможны три схемы измерения спектров поглощения при отражении. В первом случае пленки располагаются на обеих противоположных плоскостях пластинки. Во втором и третьем случаях изучаемая пленка находится соответственно только на передней или задней (по отношению к рефлектометрическому датчику) поверхности пластины. При этом первое информативное когерентное отражение света, содержащее сведения о свойствах пленки, происходит на границе воздух/подложка (2-я схема) или подложка/воздух (третья-схема). Учет многократных отражений света внутри полированной плоскопараллельной пластины приводит к выводу о том, что наибольшую пиковую интенсивность имеют спектры, регистрируемые с помощью третьей схемы измерений. Это объясняется тем, что здесь информативные когерентные отражения происходят только на одной поверхности пластины, и оптические плотности таких сигналов складываются. В тоже время, для двух других экспериментальных схем, оптические плотности когерентно отраженных от противоположных граней сигналов имеют разные знаки и, таким образом, абсолютная величина суммарного сигнала оказывается меньше, чем при отражении только от задней границы. Показано, что в случае спектров пропускания, оптимальные условия их регистрации реализуются для пленок, перенесенных на обе стороны плоскопараллельной пластины. При этом величины оптической плотности спектров, регистрируемых с помощью третьей схемы измерений, оказываются в несколько раз больше чем у спектров пропускания тех же пленок. Численные значения степени усиления интенсивности измеряемого сигнала определяются показателями преломления используемой пластинки и окружающей среды. Все выявленные и обсуждаемые в работе теоретические закономерности подтверждены экспериментально для пленок нескольких хромофоров различного строения и кварцевых пластинок.

Работа выполнена при поддержке РАН (П8-5) и РФФИ - гранты 13-03-00677_a, 13-03-12473_офи_м2, 14-03-32092_мол_a

2D-АНСАМБЛИ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛА КАК ОСНОВА ДЛЯ НАНОЛАЗЕРА НА ПОВЕРХНОСТНЫХ ПЛАЗМОНАХ

В.В. Терехин, А.И. Звягина, Т.Б. Румянцева, С.А. Семенов

ИФХЭ РАН, terekhin.vladimir.86@mail.ru

В основе принципа работы метаматериалов лежит плазмонный резонанс металлических наночастиц (НЧ). Существенным недостатком метаматериалов являются высокие потери энергии. Для их компенсации предложено использовать активные среды. Физика этого процесса неизбежно связана с физикой спазеров. Схематически, спазер состоит из красителя, окружающего НЧ. Принцип действия спазера аналогичен действию лазера – роль фотонов выполняют ПП, локализованные на НЧ, а возбуждение плазмонной моды накачкой осуществляется через возбуждение красителя.

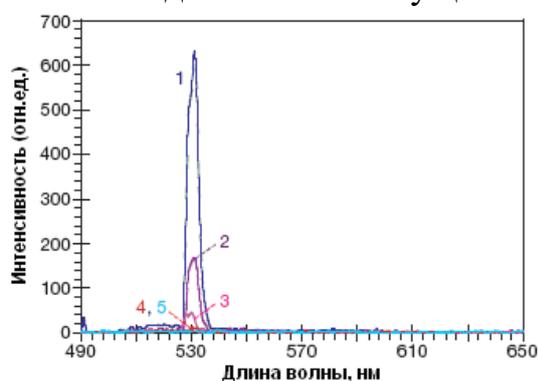


Рис. 1. Спектры стимулированного излучения образцов при энергиях накачки 22.5 (1), 9 (2), 4.5 (3), 2 (4) мДж при интервалах облучения 5 нс с длиной волны 488 нм.

Массив спазеров представлял собой 2D-ансамбли гексагонально-упорядоченных НЧ золота, встроенные в слой полиметилметакрилата, содержащий краситель Орегон зеленый-488 (ОЗ-488). Показано, что при облучении образцов излучением с $\lambda = 488$ нм (длина волны возбуждения ОЗ-488) с невысокой энергией регистрируемый спектр аналогичен спектру флуоресценции ОЗ-488. Однако, при увеличении энергии возбуждающего излучения на спектре появлялся узкий пик на $\lambda = 531$ нм (длина волны ЛППР

НЧ Au), что свидетельствует о том, что энергия накачки превысила порог генерации (рис. 1), и имело место возбуждение плазмонной моды НЧ золота за счет флуоресценции молекул ОЗ-488. По аналогии с лазером изменение характера спектра излучения выше порога генерации подтверждает, что большинство молекул красителя участвуют в переносе энергии к НЧ Au. Уменьшение количества НЧ в ансамбле приводило к снижению интенсивности стимулированного излучения НЧ Au, не изменяя при этом его характер. Это свидетельствует о том, что обнаруженный эффект характерен для индивидуальной НЧ и не является коллективным эффектом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 14-03-32035_мол_а.

УПОРЯДОЧЕННЫЕ ДВУМЕРНЫЕ АНСАМБЛИ НАНОЧАСТИЦ СО СТРУКТУРОЙ Au-ЯДРО/Ag-ОБОЛОЧКА: СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА

В. В. Терехин, С.Ю. Лырщиков, О.В. Дементьева, В.М. Рудой
ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4,
terekhin.vladimir.86@mail.ru

Конструирование упорядоченных 2D-ансамблей плазмонных (золотых или серебряных) наночастиц (НЧ) на подложках разной природы является серьезной проблемой, решение которой необходимо для ряда практических применений наноструктурированных систем (например, при создании высокочувствительных сенсоров). Непосредственное использование таких ансамблей в рабочих элементах сенсоров затруднительно, т.к. из-за очень небольших размеров формирующихся НЧ они не имеют выраженного локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР). Решить эту задачу можно путем укрупнения (“доразивания”) НЧ в растворе, содержащем ионы того же или другого металла и слабый восстановитель.

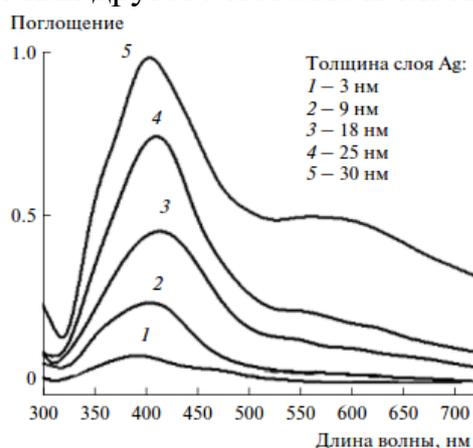


Рис. 1. Спектры поглощения ансамбля НЧ Au после формирования на них Ag-оболочек разной толщины в смеси эквимольных растворов AgNO_3 и гидрохинона концентрации 0.06 (1), 0.24 (2), 0.48 (3), 0.72 (4) и 1.08 мМ (5). В поле рисунка приведены соответствующие спектрам значения толщины слоя Ag.

ности для создания на основе высокоупорядоченных 2D-ансамблей НЧ золота рабочих элементов твердотельных оптических сенсоров для детектирования ультрамалых количеств ионов ряда металлов, а также восстановителей различной природы.

С помощью оптической спектроскопии и атомно-силовой микроскопии исследовано формирование серебряных оболочек на золотых НЧ в их высокоупорядоченных двумерных ансамблях, полученных методом блоксополимерной мицеллярной литографии. Синтез оболочек проводили в растворе, содержащем ионы Ag^+ и слабый восстановитель (формальдегид или гидрохинон). Установлено, что спектральные характеристики ансамбля НЧ критически чувствительны к толщине серебряной оболочки (рис. 1). В частности, при использовании формальдегида в качестве восстановителя ионов Ag^+ существенное изменение спектра ансамбля происходит уже при осаждении на поверхности НЧ золота слоя серебра атомарной толщины. Это открывает возможность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 15-33-32035_мол_нр.

САМООРГАНИЗАЦИЯ ХИМОТРИПСИНА НА НАНОЧАСТИЦАХ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А.В. Титова¹, Л.Н. Боровикова¹, О.А. Писарев^{1,2}

¹*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия*

*199004, Санкт-Петербург, Большой проспект В.О., 31
Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
кафедра медицинской физики, Санкт-Петербург,
195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул.д.29*

Достижимое при иммобилизации на полимерах повышение стабильности ферментов чаще всего сопровождается значительным понижением их каталитической активности [1]. Это обстоятельство сдерживает широкое применение иммобилизованных ферментов в практической медицине. Поэтому достаточно перспективна разработка методов модификации ферментов наночастицами биогенных элементов [2-4]. Было показано, что резкое увеличение удельной поверхности наночастиц (по сравнению с известными модификаторами) приводило, с одной стороны, к реализации многоточечного прочного взаимодействия фермента с наночастицей, с другой стороны – к улучшению кинетики адсорбции субстрата в активном центре фермента. Кроме того, если осуществлять иммобилизацию ферментов на наночастицах, обладающих собственной биологической активностью, то появляется возможность совмещения различных полезных биологических свойств в одном нанокompозите.

Гидролитический фермент химотрипсин (ХТ) был выбран в качестве матрицы, так как он широко применяется в медицине, биотехнологии и пищевой промышленности. В качестве носителя ХТ были выбраны наночастицы селена и серебра. Эти биогенные элементы представляют большой интерес в качестве лекарственных препаратов с антиоксидантной, противовоспалительной, антиканцерогенной и антибактериальной активностью.

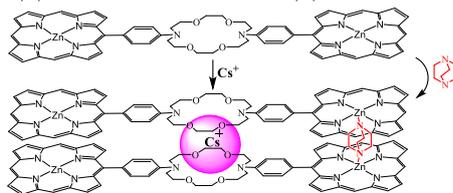
Синтез нанокompозитов Se-ХТ осуществлялся путем проведения окислительно-восстановительной реакции между селенистой и аскорбиновой кислотами в присутствии ХТ в водной среде при рН 2.8–3.5; Т=4⁰, 20⁰ и 37⁰С и атмосферном давлении согласно реакции (1), в результате чего образовывались стабильные растворы красновато-оранжевого цвета. Растворы были стабильны в течение нескольких месяцев.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ СБОРКА ДИАЗА-КРАУНЗАМЕЩЁННЫХ ПОРФИРИНОВ С КАТИОНАМИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

В.С. Тюрин, Е.А. Михалицына, И.П. Белецкая

ИФХЭ РАН 119071, Москва, Ленинский просп., 31-4.

Конъюгаты порфиринов с азкараунэфирами являются мультитопными лигандами, обладающими множественными центрами связывания, что позволяет им выполнять функции рецепторов и строительных блоков для построения координационных супрамолекулярных ансамблей [1-3]. Особенно интересны в качестве подобных супрамолекулярных лигандов биспорфириновые соединения, связанные азкараунэфирным мостиковым фрагментом. Синтез этих молекул был осуществлен с использованием современных методов металлокомплексного катализа [3], а с помощью спектрофотометрического титрования была изучена их способность к координации с катионами металлов, алкандиаммония и экзобидентатным лигандом DABCO.



Проведенные спектроскопические исследования показали, что биспорфириновые соединения, связанные азкараунэфирным мостиковым фрагментом, способны к супрамолекулярной сборке как с катионами металлов, так и с лигандами, что придает им богатые потенциальные возможности для построения супрамолекулярных структур и могут служить функциональными элементами молекулярных устройств и машин.

Литература.

1. Е.А. Mikhailitsyna, V.S. Tyurin, I.A. Zamyatskov, V.N. Khrustalev, I.P. Beletskaya, Synthesis, characterization and cation-induced dimerization of new aza-crown ether-appended metalloporphyrins. *Dalton Transactions* **2012**, 41 (25), 7624-7636.
2. I. Beletskaya, V. S. Tyurin, A. Yu. Tsivadze, R. Guilard, C. Stern. Supramolecular Chemistry of Metalloporphyrins. *Chemical Reviews*, **2009**, 109 (5), 1659–1713.
3. Е.А. Mikhailitsyna, V.S. Tyurin, I.P. Synthesis of new porphyrin dimers linked by diamines and their supramolecular assemblies. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2015**, 19, in press. (DOI: 10.1142/S1088424615500637).

* Авторы благодарят за финансовую поддержку работы Российскую академию наук (программа фундаментальных исследований ОХНМ РАН № 5 «Химия и физикохимия супрамолекулярных систем и атомных кластеров»)

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ МАКРО- И МИКРОВОДОРОСЛЕЙ

С.С. Лозина¹, С.Н. Железнова³, Д. В. Чекмарь², Р.Г. Геворгиз³,
М.В. Нехорошев³, А.А. Ревина²

ИМСЭН-ИФХ РХТУ им. Д.И. Менделеева

ИФХЭ РАН, 119071. г. Москва, Ленинский пр.31, корп.4.

*Институт морских биологических исследований им. А.О. Ковальского РАН
299011, г. Севастополь, пр. Нахимова, д.2*

Включение морских водорослей в число источников важнейших биологически активных веществ для пищевой промышленности и медицины насчитывает много столетий. Морские водоросли содержат минеральные соли и микроэлементами: Fe, V, Zr, Nb, Mo, Co, Mg, Ca, Mn, и значительное количество йода. Из черноморской бурой водоросли *цистозир* и из микроводоросли цилиндротеки с высоким выходом получен каротиноид *фукоксантин*, обладающий биологической активностью, в том числе антиоксидантной, радиопротекторной и противоопухолевой. Многие компоненты морских водорослей, такие как каротиноиды, хлорофиллы, фикоэритрины являются самыми фоточувствительными натуральными пигментами. С этой точки зрения исследование их оптических свойств представляет особый научный и прикладной интерес для развития современной нанопластики и медицины [1].

В настоящей работе представлены результаты исследования оптических свойств (спектров поглощения и люминесценции) природных пигментов, выделенных из спиртовых и водно-спиртовых экстрактов макро- и микроводорослей методом тонкослойной хроматографии (ТСХ). Для изучения оптических свойств были выбраны образцы водорослей *Laminaria Japonica*: **Jemo-M**, **Jenit-D** (государство Мьянма) и Черноморские водоросли *Cylindrotheca closterium* и *Cystosiere sp.* Были зарегистрированы интенсивные полосы оптического поглощения каротиноидных и хлорофилловых фракций. Из микроводорослей *Cylindrotheca closterium* с большим выходом был выделен каротиноид фукоксантин, обладающий высокой антиоксидантной активностью и радиационной стойкостью. В экстрактах из макроводорослей *Laminaria Japonica* (**Jemo-M**, **Jenit-D**) каротиноид фукоксантин не обнаружен, но найдены другие каротиноиды. Результаты люминесцентных измерений пигментных экстрактов позволили зарегистрировать отдельные компоненты (пока не идентифицированные), обладающие аномально высокой люминесценцией.

1. Нехорошев М.В. и др. Черноморские организмы-источник потенциальных противоопухолевых препаратов // Российский биотерапевтический журнал. 2004. Т.2. С.27.
2. Прохорова Л.И. и др. Влияние фукоксантина на токсический эффект платидиама // там же. С.29.

СТАБИЛИЗАЦИЯ J-АГРЕГАТОВ ПОРФИРИНОВ В ПЛЕНКАХ ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА

Н.А. Шарыпова¹, М.А. Градова², А.В. Лобанов²

¹ФГБОУ ВПО Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, 119571, Москва, просп. Вернадского, 86

²ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4; e-mail: avlobanov@mail.ru

Супрамолекулярные структуры на основе продуктов самосборки молекул порфиринов, в частности, высокоупорядоченные надмолекулярные агрегаты J-типа, обладают ценными электронно-оптическими свойствами и являются перспективными материалами для нелинейной оптики и молекулярной электроники. Однако широкое применение подобных систем на практике ограничивается их малой стабильностью, невозможностью выделения в кристаллическом состоянии и гетеродисперсностью получаемых суспензий, а также неустойчивостью J-агрегатов большинства порфиринов в неполярных средах в сочетании с малой растворимостью мономеров в полярных растворителях. В связи с этим особую актуальность приобретает задача стабилизации J-агрегатов нерастворимых в воде порфиринов с заданным размером частиц в тонких полимерных пленках и установление взаимного влияния компонентов на спектральные и фотохимические свойства получаемых пленок и покрытий.

Нами была предложена методика получения J-агрегатов липофильных и амфифильных производных тетрафенилпорфирина в подкисленных водных растворах в присутствии анионных ПАВ в домицеллярной области концентраций. В этих условиях формируются ионные ассоциаты порфирина-ПАВ, одновременно снижающие электростатическое отталкивание между дипротонированными мономерами порфиринов и способствующие самосборке на их основе агрегатов J-типа, стабилизированных молекулами детергента. Данные системы обладают всеми фотофизическими свойствами, характерными для J-агрегатов порфиринов.

Проведение методики в растворе поли-N-винилпирролидона с последующим нанесением образца на полированную кварцевую подложку и испарением растворителя позволяет получать тонкие полимерные пленки с иммобилизованными в них J-агрегатами порфиринов и исследовать их фотоэлектрические свойства. Преимуществами данного подхода является стабильность получаемых пленок, а также возможность варьирования их толщины, микромеханических и реологических свойств в зависимости от характеристик используемой полимерной матрицы и соотношения компонентов в ней.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 15-03-03591).

САМООРГАНИЗАЦИЯ ЦЕПЕЙ ПОЛИАНИЛИНА НА ПОВЕРХНОСТИ ГЕТЕРОГЕННЫХ МЕМБРАН И ЕЁ ВЛИЯНИЕ НА СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ

С.А. Шкирская, Н.А. Кононенко, М.А. Фоменко

Кубанский государственный университет, Краснодар, Ставропольская, 149

В настоящее время активно ведутся работы по модифицированию существующих промышленных катионо- и анионообменных мембран различными компонентами с целью оптимизации их эксплуатационных характеристик. Одним из перспективных модификаторов объёма и поверхности мембран является, полианилин (ПАН). Самоорганизация цепей полианилина на внутренних и внешних границах раздела при его синтезе непосредственно в матрице мембраны существенно влияет как на ее электротранспортные свойства, так и структурные характеристики. В данной работе¹ впервые изучено влияние ПАН на распределение воды по эффективным радиусам пор в структуре гетерогенных мембран МК-40 и МА-41 методом контактной эталонной порометрии [1]. Анализ порометрических кривых показал, что полимеризация анилина на поверхности и частично в поверхностных слоях гетерогенной анионообменной мембраны МА-41 не изменяет её наноструктуру, однако приводит к увеличению объёма пор в диапазоне радиусов от 35 до 100 нм, а также возрастанию максимального влагосодержания на 20 %. Доля свободной воды в фазе мембраны, определенная из порометрической кривой и независимым методом из концентрационной зависимости удельной электропроводности, больше на 20 % в композите МА-41/ПАН по сравнению с исходной мембраной. В то же время модифицирование ПАН поверхности катионообменной мембраны МК-40 не приводит к изменению ее порометрической кривой и практически не изменяет объемную долю свободной воды в образце. По-видимому, причиной этого является компенсация отрицательного заряда фиксированных сульфогрупп мембраны положительно-заряженными азотсодержащими группами ПАН в случае катионообменной мембраны, в то время как для анионообменной мембраны появление этих групп приводит к увеличению её обменной ёмкости и, как следствие, увеличению гидрофильности материала и объёма свободной воды в композите. Подтверждением этого является более высокая электропроводность и диффузионная проницаемость композитных анионообменных мембран по сравнению с исходными образцами, что обнаружено при исследовании их электротранспортных характеристик.

[1] Kononenko N.A., Fomenko M.A., Volkovich Yu.M. Structure of perfluorinated membranes investigated by method of standard contact porosimetry // *Advances in Colloid and Interface Science* 222 (2015) 425–435

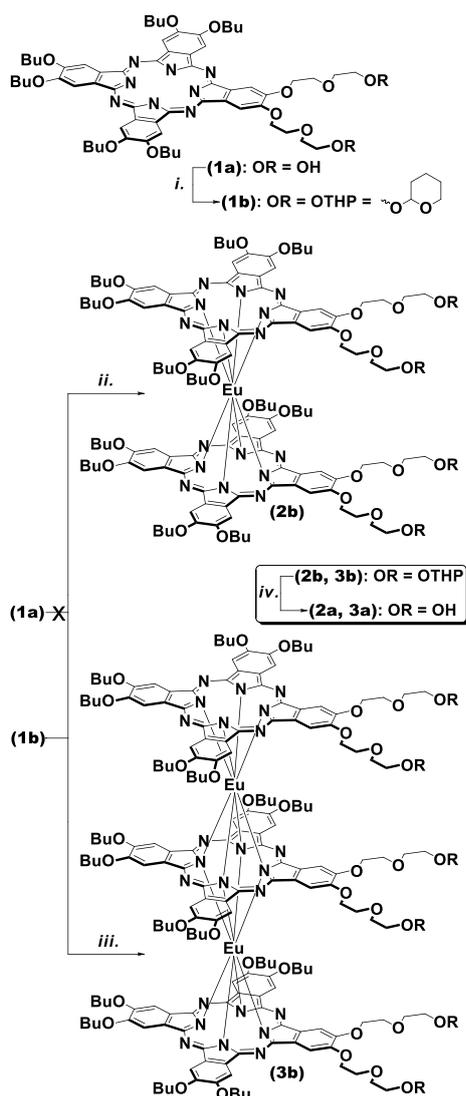
¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-58-16002 НЦНИЛ_а).

СИНТЕЗ СЭНДВИЧЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ ЕВРОПИЯ(III) С ФТАЛОЦИАНИНОМ, СОДЕРЖАЩИМ ФРАГМЕНТЫ ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

А.В. Ягодин¹, А.Г. Мартынов¹, Ю.Г. Горбунова^{1,2}, А.Ю. Цивадзе^{1,2},
N.C. Mkhize³, T. Nyokong³

¹ИФХЭ РАН, Москва, Россия. ²ИОНХ РАН, Москва, Россия. ³Rhodes University, Department of Chemistry, Centre for Nanotechnology Innovation, Grahamstown, South Africa

e-mail: Martynov.Alexandre@gmail.com, yulia@igic.ras.ru, t.nyokong@ru.ac.za



- i. Дигидропиран, TsOH, CHCl₃;
ii. Eu(OAc)₃·4H₂O, DBU, OctOH, Ar, 210°C;
iii. Eu(OAc)₃·4H₂O, OctOH, Ar, 210°C;
iv. TsOH, MeOH

С целью получения новых гибридных материалов на основе нанокomпозитов фталоцианинов были разработаны подходы к получению двух- и трехпалубных комплексов европия(III) (2a) и (3a) с фталоцианином (1a), содержащим фрагменты диэтиленгликоля и полученным по разработанной нами методике. Было показано, что прямое взаимодействие лиганда (1a) с Eu(OAc)₃ не приводит к образованию целевых комплексов. Однако введение защитных тетрагидропиранильных групп (OTHP) позволяет получить реакционно-способный фталоцианин (1b), который в зависимости от условий проведения реакций с Eu(OAc)₃ направленно образует двух- и трехпалубные комплексы (2b) и (3b) с выходом около 70%. Снятие защитных групп с полученных соединений позволило получить целевые комплексы (2a) и (3a) с выходами 90%. С использованием сканирующей электронной микроскопии исследован процесс самосборки комплексов (2a) и (3a). Идентифицированы пористые гелеобразные наноструктуры, представляющие собой трёхмерные каркасные макромолекулярные сетки. Полученные гели могут быть использованы в качестве сорбционных материалов и компонентов сенсоров.

Благодарность: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 14-03-93972 ЮАР_a и программы исследований Президиума РАН П1.39

«Физико-химические проблемы поверхностных явлений».

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРЕНИЯ И СОЛЬВАТАЦИИ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ДЕЙТЕРОПОРФИРИНА И ХЛОРИНА e₆ В ВОДНЫХ И НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

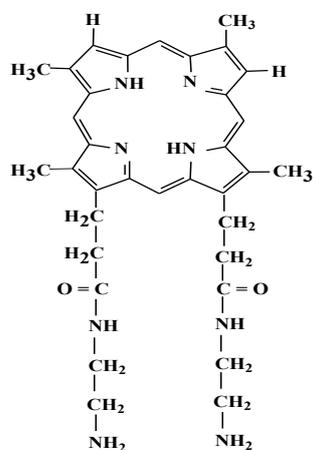
*Кустов А.В.,^{1,2} Кручин С.О.,^{1,2} Романенко Ю.В.,² Белых Д.В.,³
Смирнова Н.Л.,¹ Шухто О.В.,² Тхао В.Т.,² Березин Д.Б.²*

¹ ФГБУ науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново,
e-mail: kustov@isuct.ru

² Научно-исследовательский институт макрогетероциклических соединений ИГХТУ

³ Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Фотодинамическая терапия – одно из наиболее быстро развивающихся направлений в лечении антибактериальных инфекций, диагностике и малоинвазивной терапии онкологических заболеваний. В этой связи интерес к поведению в растворах молекул сенсibilизаторов, удовлетворяющих предъявляемым в клинике требованиям, постоянно растет. Нами были получены и идентифицированы фотосенсибилизаторы на основе аминоксано-производных дейтеропорфирина IX (I), аминоксано-, гидроксид- и олигоэтиленгликольных производных хлорина e₆. Определены величины растворимости, энтальпии растворения в воде и водных растворах электролитов, коэффициенты распределения между водой и 1-октанолом при различных температурах. Рассчитаны изменения стандартных термодинамических характеристик растворения и переноса фотосенсибилизаторов в водных и неводных средах. В докладе рассматриваются основные закономерности влияния температуры, структуры макроциклов, природы функциональных заместителей, добавок неэлектролитов и электролитов на термодинамику сольватации содержащих гидрофильные фрагменты фотосенсибилизаторов и их поведение на границе раздела ж/ж и ж/тв.



13,17-ди-N-(2-аминоэтиламин)
дейтеропорфирина-IX (I)

Таблица. Термодинамические характеристики растворения (кДж/моль) соединения (I) в водных растворах HCl (0.01 моль/кг, pH=2.2) и тетраоксалатном буфере (pH=1.68) при 298 К, рассчитанные из температурной зависимости растворимости по уравнению Кларка и Глю

Р-ль	$\Delta_p G^0$	$\Delta_p H^0$	$-T\Delta_p S^0$	ΔC_p^0
0.01 н HCl	22.74 ±0.05	-8.59 ±1.44	31.33 ±1.44	0.33 ±0.13
Тетраоксала- тный буфер	22.50 ±0.05	-12.41 ±1.61	34.91 ±1.61	-0.30 ±0.15

Исследование выполнено за счет гранта
Российского научного фонда (проект № 15-13-00096)

МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЕ ТЕСТИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРОФИЛЛА *a* И ПОРФИРИНОВ ГРУППЫ КРОВИ КАК СЕНСИБИЛИЗАТОРОВ В АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ

Макаров В.В.^{1,2}, Венедиктов Е.А.², Кустов А.В.^{2,3}, Кузнецов О.Ю.³,
Каримов Д.Р.^{2,3}, Березин М.Б.², Романенко Ю.В.¹, Березин Д.Б.¹

¹Научно-исследовательский институт макрогетероциклов Ивановского государственного химико-технологического университета, Иваново-153000, Шереметевский пр, 7; ² Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново-153045, ул. Академическая, 1; ³Ивановская государственная медицинская академия Минздрава России, Иваново-153000, Шереметевский пр., 9; E-mail: berezin@isuct.ru

Фотодинамическая антибактериальная терапия – это современное направление ФДТ в области гнойной хирургии по заживлению гнойных, длительно не заживающих ран и трофических язв. Данный метод обладает рядом преимуществ: отсутствием внутривидовых отличий чувствительности микроорганизмов к воздействию ФДТ, наличием длительного противомикробного действия препаратов без побочных эффектов, отсутствием резистентности патогенных микроорганизмов к ФДТ.

В настоящей работе рассмотрены доступные технологические карты синтеза фотосенсибилизаторов (ФС) на основе природных порфиринов, определены их основные фотофизические характеристики генерации синглетного кислорода (квантовый выход (ϕ_{Δ}) и время жизни (τ_{Δ})), а также проведен тестовый микробиологический анализ макрогетероциклов. В ходе эксперимента регистрировалась зона лизиса микроорганизмов колонии кишечной палочки (*Escherichia coli*), золотистого стафилококка (*Staphylococcus aureus*) и грибов кандиды (*Candida albicans*). По аналогии с клетками опухоли, обладающими высоким уровнем митотической активности, бактериальные клетки в очаге инфицирования также аккумулируют значительное количество ФС, т.к. уровень митоза у них достаточно высокий. Стабильный положительный фотодинамический эффект проявляет 13,17-ди(аминоэтиламид) дейтеропорфирина-IX в отношении грамположительных бактерий и грибов; менее эффективным для микроорганизмов *Staphylococcus aureus* оказался 13-N-пиперазириламид-15,17-диметиловый эфир хлорина e_6 . Методом люминесценции исследована эффективность сорбции ряда производных хлорофилла *a* и порфиринов группы крови на поверхности мембран микроорганизмов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского Научного Фонда (проект № 15-13-00096)

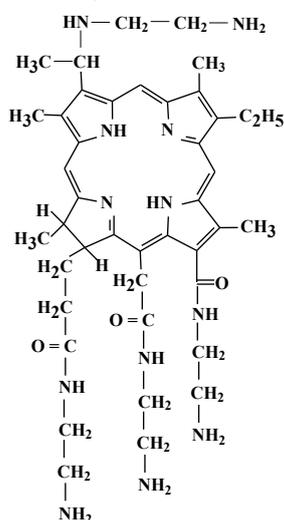
АДСОРБЦИЯ АМИНОПРОИЗВОДНЫХ ДЕЙТЕРОПОРФИРИНА И ХЛОРИНА e₆ НА ХЛОПКОВОМ ВОЛОКНЕ

Кручин С.О.,^{1,2} Кустов А.В.,^{1,2} Шухто О.В.,² Березин М.Б.,¹ Березин Д.Б.²

¹ ИХР РАН, Иваново, e-mail: kustov@isuct.ru

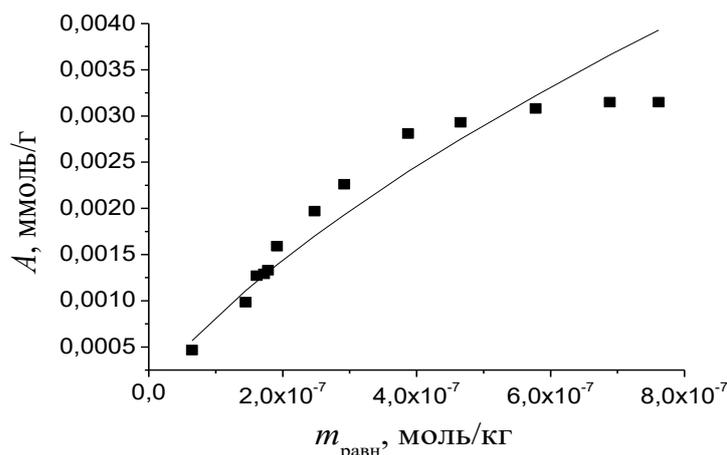
² Научно-исследовательский институт макрогетероциклических соединений ИГХТУ, Иваново

Поиск новых природных соединений, способных эффективно окрашивать волокна различной природы и ткани на их основе, продолжает оставаться актуальным и значимым. Ключевой стадией любого процесса крашения является стадия адсорбции красителей на волокне. Нами были получены и идентифицированы аминопроизводные хлорина e₆ (соед. I) и дейтеропорфирина, обладающие растворимостью в воде или водных растворах кислот. Адсорбционным методом получены изотермы адсорбции соединений из водных растворов на 100 % хлопковом волокне и проведена окраска хлопчатобумажных и шерстяных тканей. Оказалось, что адсорбция моно- и полизамещенных хлоринов из воды и водных растворов соляной кислоты в области малых концентраций протекает по механизму, близкому к объемному заполнению микропор (рис.). Далее изотерма стремится к насыщению, при этом уравнение Ленгмюра также неспособно описать изотерму адсорбции хлорина во всем интервале концентраций, что связано, по-видимому, с сольватационными процессами на границе раздела фаз ж/тв.



3-1(1-этилендиамино)-этил-13,15,17 N,N',N''-(2-аминоэтил) триамид хлорина e₆ (I)

Рисунок. Изотерма адсорбции (I) из воды на хлопковом волокне при 298 К. Точки – эксперимент; линии - расчет по теории объемного заполнения микропор[1].



Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 15-13-00096), а также гранта РФФИ (№ 13-03-000557-а)

1. Крестов Г. А., Фридман А. Я., Мясоедова В. В. и др. Неводные растворы в технике и технологии. М.: Наука, 1991. С. 98-130.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Ahn L.T. 61
 Antipin I.S. 18
 Bessmertnykh-Lemeune A. 39
 Boguslavskii E.G. 20
 Burdukov A.B. 20
 Davydov V.V. 60
 Denisov S.A. 53
 Drogova G.M. 61
 Eltsov I.V. 20
 Göhler C. 35
 Guillard R. 39
 Hieu T.H. 61
 Ibrayev N.Kh. 83
 Jonusauskas G. 8, 53
 Khrustalev V.N. 60
 Klimchuk O. 18
 Kolyadina N.M. 60, 61
 Kotsuba V.E. 60, 61
 Krasselt C. 35
 Lin A.I. 18
 Madzhidov T.I. 18
 McClenaghan N.D. 53
 Meyer M. 39
 Mkhize N.C. 109
 Nyokong T. 109
 Pervukhina N.V. 20
 Plyusnin P.E. 20
 Sagun E.I. 59
 Seliverstova E.V. 83
 Soldatenkov A.T. 61
 Talibova D.K. 61
 Tsivadze A.Yu. 4
 Varnek A. 7, 18
 Vershinin M.A. 20
 von Borczyskowski C. 35, 58
 Zenkevich E.I. 35, 58, 59
 Авакян В. Г. 22, 100
 Авдеева В.В. 97
 Агеева Ю.А. 71
 Алексеева О.М. 73
 Алфимов М.В. 22
 Амарантов С.В. 79
 Андреев В.Н. 36
 Анисимов А.В. 50
 Антипин И.С. 19, 37, 43, 46, 55, 65
 Арсланов В.В. 5, 23, 24, 28, 39, 41,
 63, 66, 67, 101
 Артемов В.В. 79

 Базанов М.И. 74, 75
 Базилин А.В. 32, 70, 72
 Бакиров А.В. 28
 Барышев Н.Н. 24
 Баулин В.Е. 54, 62
 Бекетова Д.И. 26
 Белецкая И.П. 105
 Белушенко А.О. 56
 Белых Д.В. 110
 Березин Д.Б. 110
 Березин М.Б. 111, 112
 Березина Н.М. 74, 75
 Берлин А.А. 97
 Бинюков В.И. 33
 Бирин К.П. 81, 93
 Бобылева А.А. 50
 Борисов Р.С. 21
 Боровикова Л.Н. 104
 Бояков Е.Е. 38
 Брагина Н.А. 80
 Брусникина М.А. 69
 Бузько В.Ю. 76, 77
 Булавченко А.И. 25, 26, 45
 Бунин Д.А. 34

Бурдуков А.Б. 57
Бурилов В.А. 19, 43, 46, 55, 65

Валияхметова А.М. 55
Ведерников А.И. 100
Венедиктов Е.А. 111
Вершинин М.А. 57
Волкова Т.В. 69

Гак В.Ю. 54
Галиева Ф.Б. 37
Гарина Е.О. 84
Геворгиз Р.Г. 106
Гоева Л.В. 97
Гольдшлегер Н.Ф. 54
Горбунова Ю.Г. 23, 31, 34, 41, 49,
67, 81, 86, 89, 93, 95, 98, 99, 109
Градов О.В. 78
Градова М.А. 78, 79, 80, 87, 107
Графов Б.М. 36
Грачев А.В. 97
Грачёв С.А. 30
Грин М.А. 91
Гришанов Д.А. 48
Громов С.П. 56, 100
Громова Г.А. 30, 99
Грушникова Е.Ю. 56

Давыдов В.В. 44
Данилова Я.С. 81
Дементьева О.В. 103
Демидова М.Г. 25, 26, 45
Демин С.В. 51, 62
Демина Л.И. 51, 86
Джанабекова Р.Х. 96
До Минь Нгок 74
Дрогова Г.М. 44

Ежов А.А. 41
Ельцов И.В. 57
Емец В.В. 36
Енакиева Ю.Ю. 31
Ермакова Е.В. 39
Ефрюшина Н.П. 95

Жамойтина А.И. 41
Жданова К.А. 80
Железнова С.Н. 106
Жилов В.И. 51
Жиляев Д.И. 21

Заводчикова А.А. 82
Заикин В.Г. 21
Заиков Г.Е. 33
Захарко М.А. 40
Звягина А.И. 102
Зенькевич Э.И. 6
Зубенко А.Д. 42

Ибрагимова Р.Р. 19, 43, 65
Ибраев Н.Х. 96
Иванов В.Б. 82
Иванов В.К. 41
Иванов Ю.Э. 98
Иванова И.С. 62
Илатовский В.А. 88
Исакова А.А. 84

Калашникова И.П. 54
Калинина М.А. 10, 41
Камалов Г.Л. 95, 98
Каримов Д.Р. 111
Кварталов В.Б. 44
Ким Ю.А. 73

Киракосян Г.А. 49
Клюев А.Л. 36, 84
Коваленко Е.А. 85
Колодин А.Н. 45
Колоколов Ф.А. 29, 90, 92
Колядина Н.М. 44
Коновалов А.И. 37
Коновалова Н.В. 30
Кононенко Н.А. 108
Кошкин А.В. 22
Кременцова А.В. 73
Кривандин А.В. 73
Криворотько Е.С. 62
Кройтор А.П. 86
Кручин С.О. 110, 112
Кузнецов Н.Т. 97
Кузнецов О.Ю. 111
Кузьмин В.Е. 98
Кулясов А.Н. 29
Кумеев Р.С. 69
Куранов Д.Ю. 69
Курносков А.С. 87
Курочкин А.А. 63
Кустов А.В. 110, 111, 112

Ларионова Г.С. 88
Латыпова А.Т. 46
Лебедева А.Ю. 47
Лебедев-Степанов П.В. 56, 100
Лев О. 27
Лидер Е.В. 63
Лобанов А.В. 14, 30, 79, 80, 82, 87,
88, 91, 99, 107
Лобач А.С. 54
Лобова Н.А. 56, 100
Лозинина С.С. 106
Луковская Е.В. 50

Лырщиков С.Ю. 103
Ляшенко М.С. 94

Макаров В.В. 111
Максимовский Е.А. 45
Малинина Е.А. 97
Мартынов А.Г. 34, 49, 86, 89, 109
Матиенко Л.И. 33
Медведев А.Г. 27, 48
Мельников М.Я. 88, 91
Меньшикова А.Ю. 56
Мешков И.Б. 88
Мещанкина М.Ю. 64
Миль Е.М. 33
Миронов А.Ф. 91
Миронова Д.А. 19, 46, 65
Михайлов А.А. 27, 48
Михалицына Е.А. 105
Мосолова Л.А. 33
Музафаров А.М. 88
Муравьев А.А. 37

Назаров В.Б. 22
Нефёдов С.Е. 49
Нехорошев М.В. 106
Нечаева Е.С. 30
Николаев А.А. 90
Николаева Л.В. 66
Новоторцев В.М. 48
Нугманов Р.И. 43

Огниченко Л.М. 98
Одинокоев А. В. 22
Ососкова Е.А. 67
Островерхов П.В. 91
Ощепков М.С. 42

Пантюшенко И.В. 91
Панченко П.А. 40
Пахова Е.В. 50
Перетертов В.А. 92
Писарев О.А. 104
Поддубная А.И. 93
Подлипская Т.Ю. 25, 26, 45
Половков Н.Ю. 21
Половкова М.А. 34
Попов А.С. 70, 71
Поповецкий П.С. 25
Приходченко П.В. 12, 27, 48
Пятова Е.Н. 62

Райтман О.А. 16, 24
Расадкина Е.Н. 68
Ревина А.А. 15, 38, 106
Репина И.Н. 94
Романенко Ю.В. 110, 111
Рубцова Н.А. 99
Рудой В.М. 103
Румянцева Т.Б. 102
Русакова Н.В. 95, 98

Сафиуллин Р.А. 46
Сафонова Е.А. 49
Светлов Д.А. 70, 71, 72
Селектор С.Л. 9, 23, 28, 38, 63, 66, 67, 101
Селиверстова Е.В. 96
Семенишин Н.Н. 95, 98
Семенов С.А. 102
Скачкова В.К. 97
Слитиков П.В. 68
Смирнова Н.Л. 110
Смола С.С. 95, 98
Соколов М.Е. 76, 77, 94

Солина Е.В. 99
Соловьева С.Е. 19, 37, 43, 55, 65
Сотникова Ю.А. 50
Степаниденко Е.А. 94
Степко А.С. 100
Стучебрюков С.Д. 101
Сульянов С.Н. 44

Терехин В.В. 102, 103
Терехова И.В. 13, 69
Титова А.В. 104
Тихонова Ю.И. 75
Ткаченко С.В. 47
Токарев С.Д. 50
Трипольская Т.А. 27, 48
Туманова Н.Н. 75
Тхао В.Т. 110
Тюрин В.С. 105

Фаткуллина Л.Д. 73
Фатыхова Г.А. 19
Федорова О.А. 24, 42, 47, 50
Фоменко М.А. 108

Харичкина Т.А. 29
Харламов А.А. 64

Цивадзе А.Ю. 23, 31, 34, 41, 49, 51, 54, 62, 67, 81, 86, 89, 93, 95, 98, 99, 109

Чвалун С.Н. 28
Чекмарь Д.В. 38, 106
Черникова Е.Ю. 47
Чибунова Е.С. 69
Чуйко Г.Ю. 76, 77

Шалин Н.И. 65
Шарыпова Н.А. 107
Шаулов А.Ю. 97
Шевченко Н.Н. 56
Шемарова А.В. 64
Шепель Н.Э. 40
Шерстнева Т.А. 66, 67
Ширяев А.А. 54
Шкирская С.А. 108
Шокуров А.В. 23, 38, 63, 66, 67,
101
Шокурова Н.А. 51
Шухто О.В. 110, 112

Щербина М.А. 11, 28, 64

Яволовский А.А. 98
Ягодин А.В. 109
Яшкин С.Н. 32, 70, 71, 72
Яшкина Е.А. 32, 70, 71, 72

СОДЕРЖАНИЕ

Пленарные лекции.....	3
Устные доклады.....	17
Стендовые доклады.....	52
Алфавитный указатель.....	113

IV Международная конференция «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела». 21 – 25 сентября 2015 г. Туапсе. 120 с.

Сборник тезисов докладов

© Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук, 2015

Дизайн и компьютерная верстка
Райтман О.А., Ермакова Е.В.